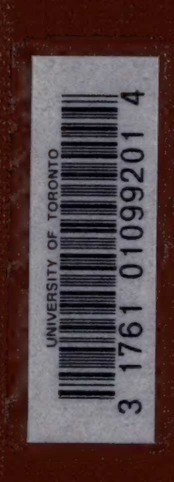
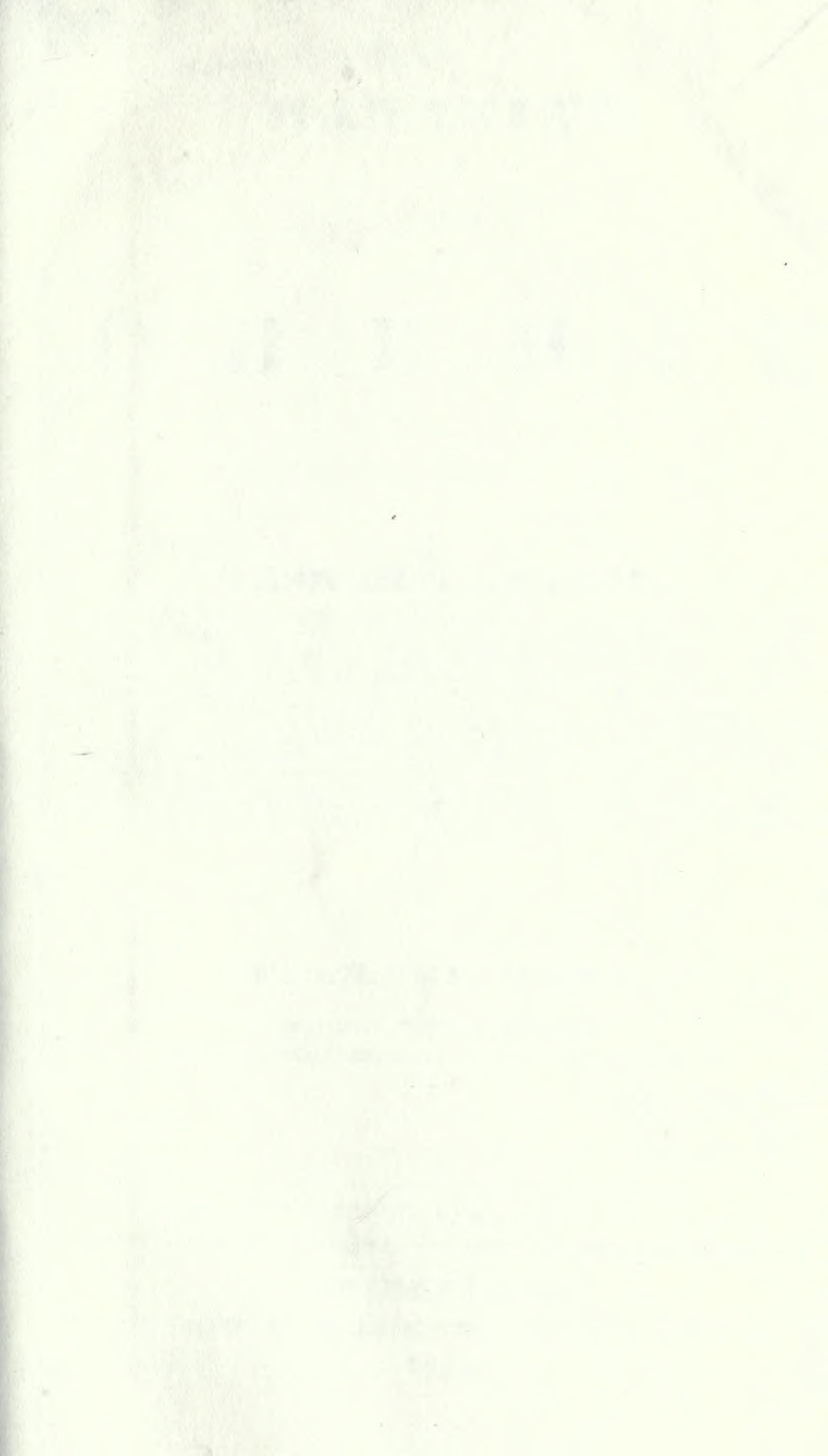
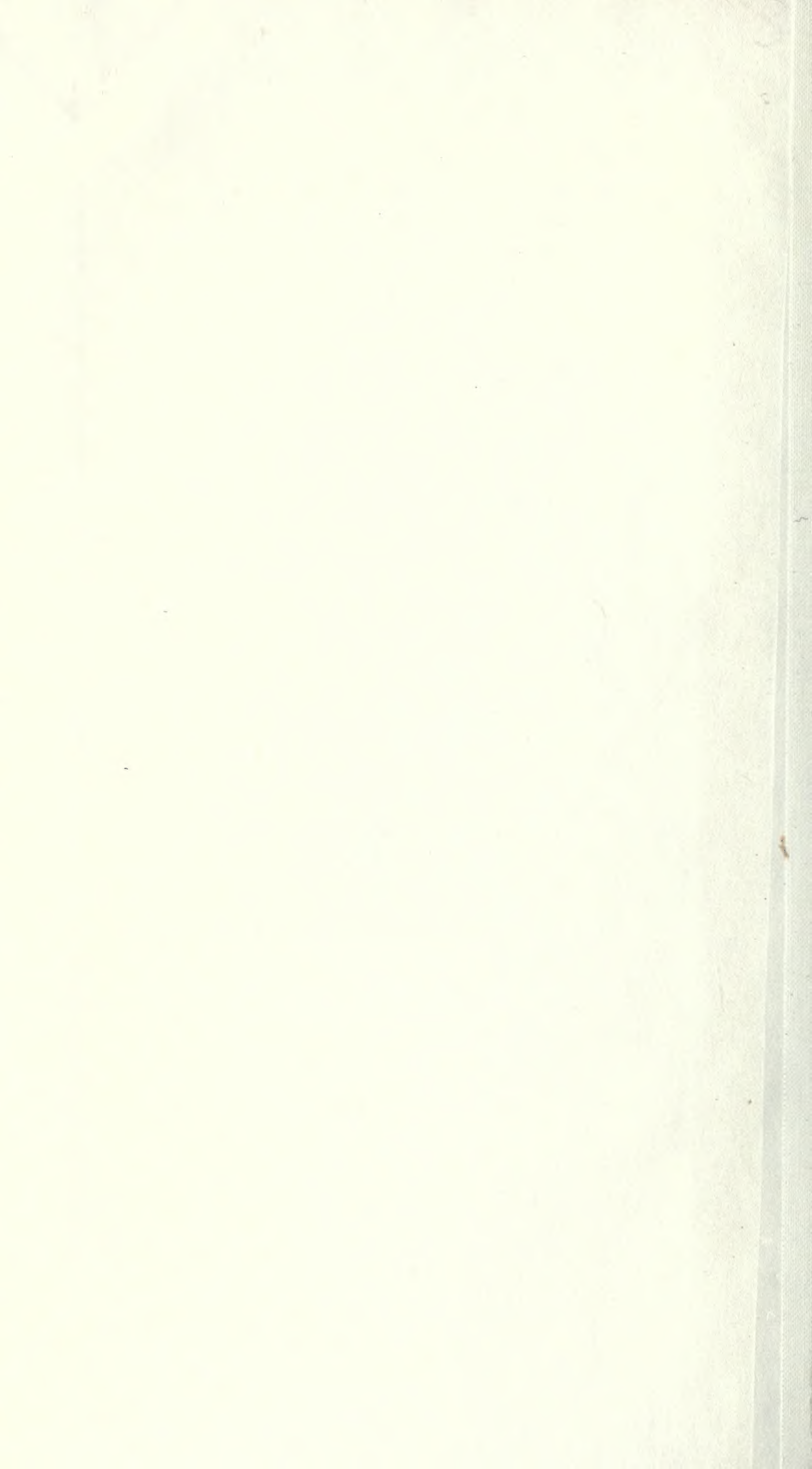








HANDBUCH

DER

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. d. Med. u. Phil.; Grofsh. Bad. Geh. Hofrath; ord. Prof. d. Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; Ritter des Grofsh. Bad. Zähringer Löwenordens; ordentl. Mitgl. der kön. Akad. d. Wiss. zu München, d. Gesellsch. f. Naturwissensch. u. Medicin zu Heidelberg, d. Gesellsch. f. Naturw. zu Marburg, d. naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, d. kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. d. Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. d. Naturf., d. Gioenischen Akad. d. Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chimie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heil-Kunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt u. d. Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. k. k. Ges. der Aerzte in Wien, d. Vereins Grofsh. Bad. Medicinalbeamter f. Staatsarzneikunde, d. Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico-chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. des Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. physikal. Vereins in Frankfurt, d. rhein. naturf. Gesellsch. in Mainz, d. Apothekervereins im Grofsh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik und d. pharm. Ges. in Petersburg.

VIERTER BAND.

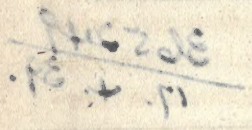
ORGANISCHE CHEMIE IM ALLGEMEINEN,
ORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT 2 UND 4 ATOMEN KOHLENSTOFF.

VIERTE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

HEIDELBERG.

UNIVERSITÄTS-BUCHHANDLUNG VON KARL WINTER.

1848.



Vorrede zur organischen Chemie.

Endlich bin ich so glücklich, dem geneigten Leser den ersten Band der organischen Chemie übergeben, und zugleich die feste Hoffnung aussprechen zu können, dass in der Veröffentlichung der übrigen Bände keine bedeutende Unterbrechung mehr eintreten wird.

Aufser Stand, die mit jedem Jahre sich mehrenden Bereicherungen der organischen Chemie während der Ausarbeitung des unorganischen Theils zu sammeln, sah ich mich nach Beendigung desselben genöthigt, vor allen Dingen das Versäumte nachzuholen.

Je sorgfältiger aber dieses geschehen ist, eine desto schwieriger zu übersehende, zu ordnende und zu verarbeitende Masse hatte sich angehäuft.

Vor allen Dingen musste ein neues Eintheilungsprincip gewählt werden, da das in den früheren Auflagen befolgte nicht mehr befriedigend erschien. Glücklicherweise war seitdem, Dank sei es den Bemühungen zahlreicher Chemiker, an deren Spitze Liebig glänzt, die Zusammensetzung der meisten bekannten organischen Verbindungen erforscht worden, so dass es nicht allzu gewagt erschien, diesen Charakter, als den wesentlichsten, zur Grundlage der Eintheilung zu nehmen. Da ferner nach meiner Ueberzeugung der Kohlenstoff der einzige nie fehlende, also der einzige wesentliche Bestandtheil der organischen Verbindungen ist (IV, 5 bis 6), so erschien es

am Geeignetsten, dieselben nach der Zahl der Kohlenstoffatome zu ordnen, welche je in einem Atom der Verbindungen enthalten sind, und da man annehmen darf, dass die Verbindungen mit der steigenden Zahl der Kohlenstoffatome einen immer höheren organischen Charakter erhalten, und sich mit der abnehmenden Zahl mehr den unorganischen Verbindungen nähern, so war, nach beendigter Betrachtung der letzteren, mit denjenigen organischen Verbindungen der Anfang zu machen, welche die kleinste Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten, um von diesen zu immer höheren zu steigen; eine Eintheilung, welche, wenn auch auf abweichende Weise, bereits Gerhardt in seinem *Précis* befolgt hat.

Zur weiteren Durchführung dieser Eintheilung war die Wahl zu treffen zwischen der von Berzelius und den meisten übrigen Chemikern entwickelten und angenommenen *Radicaltheorie* und zwischen der *Kerntheorie*, wie sie in neuerer Zeit vorzüglich durch die Arbeiten von Laurent, Dumas und Gerhardt ins Leben getreten ist. Warum ich letztere Lehre vorgezogen und, allerdings mit manchen Abänderungen, in das Handbuch eingeführt habe, findet sich (IV, 8 bis 33) auseinandergesetzt. Jetzt, nach Ausarbeitung des ersten Bandes, finde ich keinen Grund, meine Wahl zu bereuen, sondern überzeuge mich immer mehr, dass die Kerntheorie bei consequenter Durchführung die Verbindungen in eine naturgemäfse Ordnung bringt, welche so leicht zu übersehen ist, als es die aufserordentliche Mannigfaltigkeit der Verbindungen nur immer erlaubt. Widerstrebt auch noch die Zusammensetzung mancher Verbindungen den Gesetzen dieser Theorie, worauf ich überall aufmerksam zu machen beflissen war und sein werde, so ist doch kaum zu zweifeln, dass sich diese Widersprüche in der Folge auf diese oder jene Weise lösen werden, wie dieses schon vielfach der Fall war. Das neueste

Beispiel dieser Art liefert die früher für 3-basisch gehaltene Cyanursäure, $C^6N^3H^3,O^6$, welche, da sie 6 At. Sauerstoff aufserhalb des Kerns hält, nach der Kerntheorie eine 2-basische Säure sein muss, und sich jetzt wirklich als eine solche erwiesen hat. (vgl. IV, 172.) Gerade, dass diese Theorie zu wichtigen Gesetzen führt, mittelst deren man die Richtigkeit oder Wahrscheinlichkeit durch den Versuch gefundener Zusammensetzungen *a priori* beurtheilen kann, erhebt sie über eine Theorie, vor deren Richterstuhl, in Ermangelung von Gesetzen, fast jede Zusammensetzung einer organischen Verbindung möglich und mit ihren Eigenschaften, von welcher Art diese auch sein mögen, verträglich erscheint, und welche daher durch irgend eine durch den Versuch gefundene Formel nicht wohl in Verlegenheit gesetzt werden kann. Wollte man endlich der Kerntheorie vorwerfen, dass sie gewisser Hypothesen bedarf, so ist zu bemerken, dass diese keiner Theorie fehlen werden, die man über die so räthselhaften organischen Verbindungen aufzustellen versuchen möchte; am wenigsten fehlen sie der Radicaltheorie, deren viele Radicale, trockne Säuren und Paarlinge gröfstentheils nicht für sich bekannte Wesen sind.

Die eigentliche Schwierigkeit bei der Eintheilung nach der Kerntheorie liegt übrigens nicht sowohl in dieser selbst, als vielmehr in der Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse von vielen organischen Verbindungen. Denn von manchen ist die Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt; von andern kennt man zwar die rohe Formel, ist aber noch im Zweifel über die rationelle. Ist z. B. die für sich getrocknete Oxalsäure C^2HO^4 oder $C^4H^2O^8$, und gehört sie also zu den Verbindungen mit 2 oder 4 At. Kohlenstoff? Ist das Aceton eine einfache Verbindung, $C^6H^6O^2$, oder eine gepaarte, $C^4H^4O^2,C^2H^2$, und gehört es also zu den Verbindungen

mit 6 oder mit 4 At. Kohlenstoff? — Bei solchen Fragen wurde theils diejenige Ansicht angenommen, für welche die meiste Wahrscheinlichkeit sprach; theils wurde eine solche zweifelhafte Verbindung denjenigen anhangsweise beigefügt, mit welchen sie in ihren übrigen Verhältnissen die meiste Verwandtschaft zeigte. Letzteres geschah auch mit allen Verbindungen von noch unbekannter Zusammensetzung, von welchen die folgenden Bände leider eine gröfsere Anzahl enthalten werden, als dieser erste. Diese Unvollkommenheiten werden mit der weiteren Erforschung der Zusammensetzung und der Zersetzungen der Verbindungen in der Folge immer mehr verschwinden, das hier versuchte System wird sammt der Theorie, auf die es gegründet ist, vervollkommnet und damit bedeutend geändert werden, aber ich werde zufrieden sein, wenn es sich nur in der Hauptsache als richtig und angemessen erweisen sollte.

In Folge der schärferen Bestimmungen des Atomgewichts einiger Elemente ist bei den im organischen Theile vorkommenden Berechnungen das Atomgewicht des Broms zu 80 (statt zu 78,4), und das des Eisens zu 28 (statt zu 27) angenommen worden. Sollten noch andere *bedeutende* Verbesserungen dieser Art vorkommen, so werde ich dieselben ebenfalls benutzen.

Der Verfasser.

Inhalt des vierten Bandes.

(des ersten Bandes der organischen Chemie.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Chemie der organischen Verbindungen

oder

organische Chemie.

Die Körper des organischen Reichs unterscheiden sich in ihrem vollkommensten Zustande von denen des unorganischen Reichs:

1. Durch die in ihnen wohnende Lebenskraft.

2. Durch den eigenthümlichen innern und äussern Bau.

3. Dadurch, dass sie dem grössten und wichtigsten Theil nach aus ihnen ganz eigenthümlichen chemischen Verbindungen, den *organischen Verbindungen* oder den *nähern Bestandtheilen des organischen Reichs*, zusammengesetzt sind, welche sich in den Pflanzen- und Thier-Körpern sowohl untereinander, als mit einigen unorganischen Verbindungen theils gemengt, theils chemisch verbunden vorfinden.

Die näheren Bestandtheile, in welche ein organischer Körper durch theils mechanische, theils chemische Mittel zerlegt wird, sind theils unorganische, wie Wasser, Kohlensäure und andere Mineralsäuren und deren Salze, theils organische. Wenn letztere von der Art sind, dass sie bei jedem Versuch einer weitern Zerlegung auf eine solche Weise zersetzt werden, dass aus der Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte etwas ganz anderes entstehen würde, als die ursprünglich zerlegte Substanz ist, so werden sie als *einfache* organische Verbindungen betrachtet.

Die organische Chemie betrachtet:

1. Die in den Pflanzen- und Thier-Körpern sich vorfindenden einfachen organischen Verbindungen und deren Verbindungen untereinander und mit unorganischen Stoffen. *Chemie der organischen Verbindungen im engern Sinn.*

2. Die Zusammensetzung der aus diesen und den unorganischen Stoffen bestehenden Pflanzen und Thiere und ihrer Theile. *Chemische Botanik* und *Zoologie.*

3. Die chemischen Veränderungen, welche in diesen Körpern, so lange sie unter der Botmässigkeit der Lebenskraft stehen, vor sich gehen. *Chemische Pflanzen- und Thier-Physiologie.*

ERSTE UNTERABTHEILUNG.

EINFACHE ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

BERZELIUS Lehrbuch der Chemie B. 6 — 9. — Constitution der organischen Verbindungen; *Ann. Phil.* 4, 323 u. 401; 5, 93, 174 u. 260; auch, mit weggelassenem Anfang: *Ann. Chim.* 94, 5, 170, 296; 95, 51; Ausz. *Schw.* 11, 301. — Radicaltheorie: *Pogg.* 28, 617. — Trockne Destillation: *Pogg.* 36, 1. — Radicaltheorie: *Ann. Chim. Phys.* 67, 303; auch *J. pr. Chem.* 14, 350. — Gegen die Substitutionstheorie: *Ann. Chim. Phys.* 71, 137; auch *J. pr. Chem.* 19, 36. *Jahresber.* 20, 264; 21, 402. — Gährungstheorie: *Jahresber.* 20, 454. — Radicaltheorie: *Pogg.* 47, 289; auch *Ann. Pharm.* 31, 1. — Gepaarte Säuren: *Jahresber.* 21, 105.

CHEVREUL Considérations générales sur l'analyse organique et sur ses applications. Paris 1824.

DUMAS Handb. d. angewandten Chemie, übers. von ENGELHART, B. 5—7. — Substitutionstheorie: *Ann. Chim. Phys.* 56, 139; 57, 318; 58, 14. — Substitution und mehrbasische Säuren: *Compt. rend.* 6. Nr. 21; auch *J. pr. Chem.* 14, 449. — Lehre von den Typen; Chloressigsäure: *Ann. Chim. Phys.* 73, 73; auch *Compt. rend.* 8, 609; auch *Ann. Pharm.* 32, 106; auch *J. pr. Chem.* 17, 189. — Typen: *Compt. rend.* 10, 149; auch *Ann. Pharm.* 33, 259; auch *J. pr. Chem.* 20, 273. — DUMAS u. STAS, Typen; Alkohole, Aldehyde, Säuren: *Ann. Chim. Phys.* 73, 113. — DUMAS u. PIRIA, Typen: *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 353; auch *Ann. Pharm.* 44, 66; auch *J. pr. Chem.* 27, 321. — DUMAS, Substitution: *Rev. scientif.* 1, 150.

GERHARDT Précis de Chimie organique Tom. 1 u. 2. Paris 1844—1845. — Substitutionstheorie, gepaarte Säuren: *Ann. Chim. Phys.* 72, 184. — Eintheilung der organischen Verbindungen: *Revue scientif.*; auch *J. pr. Chem.* 27, 439; 28, 34 u. 65; 30, 1. — Constitution des Alkohols: *J. pr. Chem.* 15, 17. — Aequivalente: *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 129; 8, 238. — Gepaarte Säuren, Amidverbindungen, Naphthaarten: *Compt. rend.* 16, 458 u. 942; 17, 312; 20, 1037 (letzteres auch *Ann. Chim. Phys.* 14, 117; auch *J. pr. Chem.* 35, 291); *Compt. rend.* 20, 1648. — Siedpunct der organischen Verbindungen: *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 107; auch *J. pr. Chem.* 35, 300. — *Compt. mensuels* 1, 77.

KOPP Specifisches Gewicht und Siedpunct der organischen Verbindungen: *Pogg.* 63, 311; 65, 89. — *Ann. Pharm.* 41, 79 u. 169; 50, 71; 55, 166.

LAURENT Kerntheorie: *Ann. Chim. Phys.* 61, 125 (auch *J. pr. Chem.* 8, 201). — (Flüchtige Oele und Harze): *Ann. Chim. Phys.* 63, 215; 65, 331. — (Indig): *Ann. Chim. Phys.* 64, 332. — (Fettige Säuren und Kohlenwasserstoffe): *Ann. Chim. Phys.* 65, 149; 66, 151 u. 175. — Typen: *Ann. Chim. Phys.* 72, 409. — Nomenclatur: *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 463. — *Revue scientif.* 1, 53 u. 11, 371. — Oxydation und Desoxydation der Kerne: *Compt. rend.* 16, 856. — Aehnliche Reihen verschiedener Verbindungen: *Compt. rend.* 21, 858. — Paare Atomzahlen: *Compt. rend.* 22, 453. — Substitution durch Chlor: *Rev. scientif.* 9, 5. — Nitroverbindungen: *Compt. rend.* 20, 850 u. 1115; 21, 1414; — *Rev. scientif.* 9, 19. — Bildung organischer Verbindungen: *Rev. scient.* 10, 370. — Neuere Entwicklung der Kerntheorie und Aufstellung der Reihen: *Compt. rend.* 17, 311; 19, 1089; ferner vorzüglich *Rev. scientif.* 12, 175; 14, 103 u. 556. — Säuren: *Compt. rend.* 20, 510; ferner *Rev. scientif.* 16, 163 u. 395. — Amidverbindungen: *Compt. rend.* 19, 570; 20, 850; ferner *Rev. scientif.* 19, 138. — Verdoppelung der Kerne und Spaltung derselben: *Compt. hebdom.* 1, 40.

LIEBIG Handbuch der Chemie mit Rücksicht auf Pharmacie, Bd. 2. Heidelberg 1843. — Traité de Chimie organique, 3 Bände. Paris 1841—44. — Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie.

Aufl. 6. Braunschweig 1846. — Die Thierchemie, oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Aufl. 3. Braunschweig 1846. — Chemische Briefe. Heidelberg 1844. Gährung und Verwesung S. 148 bis 225. — Zersetzungen durch Salpetersäure: *Ann. Pharm.* 5, 285. — Gepaarte Säuren und Radicale: *Ann. Pharm.* 18, 322. — Substitution: *Ann. Pharm.* 19, 274. — Radicale: *Ann. Pharm.* 25, 2. — Mehrbasische Säuren: *Ann. Pharm.* 26, 113. — *Compt. rend.* 6. Nr. 22; auch *J. pr. Chem.* 15, 55. — *Compt. rend.* 6, 823; auch *Ann. Pharm.* 44, 51; auch *J. pr. Chem.* 15, 58. — Umwandlungen Stickstoff-haltender Stoffe: *Ann. Pharm.* 30, 250.

Löwig Chemie der organischen Verbindungen. Aufl. 2. 2 Bände. Zürich 1845—46. — Amidverbindungen: *Pogg.* 40, 407. — Siedpunct der organischen Verbindungen: *Pogg.* 66, 250.

E. Mitscherlich Lehrbuch der Chemie. Aufl. 4. Berlin 1844, vorzüglich B. 1. Abth. 1. S. 124 bis 480. — Gepaarte Säuren: *Pogg.* 31, 631. — *J. pr. Chem.* 22, 298. — *N. Ann. Chim. Phys.* 15, 508.

Pelouze. Gegen die Substitutionstheorie: *Compt. rend.* 10, 255; auch *Ann. Pharm.* 33, 301; auch *J. pr. Chem.* 20, 306.

Schröder. Spec. Gew. und Siedpunct der organischen Verbindungen: *Pogg.* 62, 184 u. 337 (ausführlicher in einer besondern Schrift, Mannheim 1844). — *Pogg.* 64, 96; 67, 45.

I. *Zusammensetzung der organischen Verbindungen.*

1. Bestandtheile.

Die organischen Verbindungen sind keineswegs dadurch von den unorganischen verschieden, dass sie aus andern Elementen zusammengesetzt sind. Dieselben Elemente, welche erstere bilden, finden sich auch in letzteren; aber während alle Elemente sich zu unorganischen Verbindungen vereinigen können, ist nur eine gewisse Zahl derselben fähig, in organische einzugehen. Alle organische Verbindungen halten Kohlenstoff, die meisten Wasserstoff und Sauerstoff, einige Stickstoff, und sehr wenige Phosphor, Schwefel, Jod, Brom, Chlor u. s. w. Diese kleine Zahl von Elementen bildet einige tausend organische Verbindungen, die sich theils durch die verschiedene Natur und relative Menge ihrer Bestandtheile unterscheiden, theils, wenn diese gleich ist, durch isomere, metamere und polymere Verhältnisse.

Der *Kohlenstoff* ist der einzige wesentliche Bestandtheil der organischen Verbindungen; jedes der übrigen Elemente kann in einer einzelnen organischen Verbindung fehlen, aber keine Verbindung, welche nach allen ihren Verhältnissen den Namen einer organischen verdient, ist frei von Kohlenstoff. Das Ammoniak und das Ammonium sind hiernach nicht als organisch zu betrachten; man vergleicht zwar den Salmiak als Chlorammonium, NH^4,Cl mit der Salznaphtha, als Chloräthyl, C^4H^5,Cl u. s. w.; aber diese zwei Verbindungen haben untereinander nicht die Aehnlichkeit, die man ihnen zuschreibt, denn ihre Zersetzungen beweisen, dass sie das Chlor auf ganz verschiedene Weise gebunden halten.

Wollte man die Kohlenstoffverbindungen, welche bis jetzt als unorganisch angesehen werden, als organische betrachten, namentlich Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Phosgen, Guss-

eisen u. s. w., so könnte man die *organischen Verbindungen* einfach definiren als *die Verbindungen des Kohlenstoffs.*

Aber die organischen Verbindungen sind noch dadurch ausgezeichnet, dass sie alle mehr als 1 At. Kohlenstoff halten. — Zu dieser Annahme nöthigt oft schon das Verhältniss, nach welchem sie zusammengesetzt sind. So hält das Cyan 14 Th. Stickstoff auf 12 Th. Kohlenstoff, ist also C^2N. Bei andern Verbindungen wird man hierzu durch das Verhältniss geführt, nach welchem sie sich mit andern Stoffen vereinigen. So hält die Essigsäure eine gleiche Atomzahl Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und man könnte sie als CHO betrachten; aber 1 At. Kali bedarf zu seiner Neutralisation einer Menge von Essigsäure, welche der Formel $C^4H^4O^4$ entspricht.

Organische Verbindungen sind daher alle einfache Verbindungen, welche mehr als 1 At. Kohlenstoff enthalten. — Unter einfachen Verbindungen sind solche verstanden, welche sich nicht, wie z. B. das zweifach kohlensaure Kali, aus andern Verbindungen zusammensetzen lassen.

Der *Wasserstoff* findet sich in fast allen organischen Verbindungen. Viele bestehen bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff, und in diesen Hydrocarbonen kommen auf 1 At. Kohlenstoff wenigstens $^1/_3$, höchstens 2 At. Wasserstoff. Viele andere halten zugleich ein oder mehrere andere Elemente.

Keine organische Verbindung besteht bloss aus Kohlenstoff und *Sauerstoff*, aber sehr viele Verbindungen halten neben Kohlenstoff und neben Wasserstoff oder andern Elementen zugleich Sauerstoff. — Allerdings sind die hypothetisch trockne Oxalsäure und Krokonsäure $= C^2O^3$ (oder C^4O^6) und C^5O^4; aber man kennt solche Verbindungen nicht für sich, ihre Existenz wird nur hypothetisch von einem Theil der Chemiker angenommen. — Die Menge des Sauerstoffs beträgt niemals so viel, dass durch ihn sämmtlicher Kohlenstoff der Verbindung in Kohlensäure und zugleich sämmtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt werden könnte. Die sauerstoffreichste Verbindung, die Oxalsäure, für sich möglichst getrocknet, ist $= C^2HO^4$; hier fehlt also für die Bildung von $2CO^2$ und HO noch 1 O.

Es gibt wenige Verbindungen, welche neben Kohlenstoff bloss *Stickstoff* halten, wie Cyan $= C^2N$; Mellon $= C^6N^4$. Andere halten zugleich Wasserstoff, wie Nicotin $= C^{10}H^7N$, Anilin $= C^{12}H^7N$, noch andere zugleich Wasserstoff und Schwefel, wie Senföl $= C^8H^5NS^2$, und sehr viele halten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, wie die krystallischen Alkaloide, thierischen Nahrungsstoffe u. s. w., z. B. Narkotin $= C^{46}H^{25}NO^{14}$; Protein $= C^{40}H^{31}N^5O^{12}$.

Es gibt auch einige wenige organische Verbindungen, welche bloss aus Kohlenstoff und *Chlor* bestehen, wie C^2Cl^2, C^2Cl^4, C^4Cl^6. — Viel häufiger kommen *Chlor*, *Brom* oder *Jod* neben andern Elementen, ausser dem Kohlenstoff, in den Verbindungen vor.

Eine organische Verbindung kann 2 bis 6 Elemente enthalten. Cyan $= CN^2$; Holzgeist $= C^2H^4O^2$; Harnstoff $= C^2H^4N^2O^2$; Chlordibromanilin $= C^{12}H^4Br^2ClN$; Eiweissstoff (nach MULDER): $C^{400}H^{310}N^{50}O^{120}S^2P$

$= 10(C^{40}H^{31}N^{5}O^{12}) + S^{2} + P$. Die Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome kann in einfachen organischen Verbindungen bis auf ungefähr 70 steigen, die der Sauerstoffatome aber nur auf 28, und die der übrigen Atome beträgt nur 1 bis 6.

2. Paare Zahl der Elementaratome.

Fast alle organische Verbindungen halten eine paare Zahl von Kohlenstoffatomen, also entweder 2, oder 4, 6, 8, 10 u. s. w. bis zu 68. — Keine paare Zahl von Kohlenstoffatomen haben: Mesoxalsäure $= C^{3}HO^{5}$; Krokonsäure $= C^{5}HO^{5}$; Citrakonsäure $= C^{5}H^{2}O^{3}$; Itakonsäure und Lipinsäure $= C^{5}H^{3}O^{4}$; Brenzweinsäure $= C^{5}H^{4}O^{4}$; Rhodizonsäure $= C^{7}HO^{7}$ (?); Gallussäure $= C^{7}H^{3}O^{5}$; und Pimelinsäure $= C^{7}H^{6}O^{4}$. Um diese Ausnahmen verschwinden zu machen, kann man mit Gerhardt das Atomgewicht dieser Säuren und damit die Zahl ihrer C-Atome verdoppeln, wodurch eine vorher 1-basische Säure zur 2-basischen, und eine 2-basische (wie Gallussäure) zur 4-basischen wird. Bei einigen dieser Säuren erscheint diese Verdoppelung durch ihr Verhalten gegen die Salzbasen gerechtfertigt; bei einigen andern geschieht sie bloss der paaren Atomzahl zu Gefallen. Bemerkenswerth ist, dass fast bloss die Zahl 5 als unpaare Zahl der C-Atome auftritt. — Auch bei einigen Alkaloiden haben die bisherigen Analysen unpaare Zahlen des Kohlenstoffs gegeben, z. B. bei Pseudomorphin, Codein, Emetin, Sanguinarin; berücksichtigt man jedoch die Schwierigkeit solcher Analysen, so wie den Umstand, dass diese Verbindungen 38 bis 40 At. C halten, wo schon ein kleiner Fehler in der Mengenbestimmung die Atomzahl des Kohlenstoffs leicht um 1 oder mehrere Atome ändern kann, so darf man sich der Hoffnung hingeben, dass diese Ausnahmen bei wiederholten Untersuchungen verschwinden werden.

Auch die Summe der Atome der übrigen Elemente, welche neben dem Kohlenstoff in einer organischen Verbindung vorkommen, ist fast durchgängig eine paare Zahl.

Alle Kohlenwasserstoffverbindungen haben eine paare Zahl von Wasserstoffatomen. $C^{2}H^{4}$, $C^{4}H^{4}$, $C^{12}H^{6}$, $C^{16}H^{8}$, $C^{20}H^{8}$, $C^{20}H^{16}$, $C^{32}H^{32}$ u. s. w.

Eben so kommt in allen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor eine paare Atomzahl des Chlors vor: $C^{2}Cl^{2}$, $C^{4}Cl^{6}$.

Aber im Cyan, $C^{2}N$, hat der Stickstoff eine unpaare Zahl.

Halten die Verbindungen neben dem Kohlenstoff 2 oder mehr andere Elemente, so kommt bisweilen jedes derselben in einer paaren Zahl in der Verbindung vor. Besonders häufig finden sich paare Zahlen von Sauerstoff- und von Schwefel-Atomen. Aber in andern Fällen erhält man die paare Zahl erst durch Summiren der verschiedenen Atome. — So einerseits: Essigsäure $= C^{4}H^{4}O^{4}$; Benzoesäure $= C^{14}H^{6}O^{4}$; Milchsäure $= C^{6}H^{6}O^{6}$: Weingeist $= C^{4}H^{6}O^{2}$; Mercaptan $= C^{4}H^{6}S^{2}$. — Andrerseits: Aether $= C^{4}H^{5}O$; und diesem analog: $C^{4}H^{5}Cl$; $C^{4}H^{5}S$; $C^{4}H^{3}ClSO$; Pyrogallussäure $= C^{6}H^{3}O^{3}$; Nicotin $= C^{10}H^{7}N$; Anilin $= C^{12}H^{7}N$; Coniin $= C^{16}H^{15}N$; Leukol $= C^{18}H^{7}N$; Indig $= C^{16}H^{5}NO^{2}$; Chloral $= C^{4}HCl^{3}O^{2}$; Bromoform $= C^{2}HBr^{3}$; Bromiodoform $= C^{2}HJ^{2}Br$; Chlorphänissäure $= C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2}$.

Bei einigen andern Verbindungen jedoch erhält man selbst durch Addition sämmtlicher mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome keine paare Zahlen. Beim Indigweiss = $C^{16}H^{6}NO^{2}$ wird daher, um paare Atomzahlen zu erhalten, von LAURENT und GERHARDT, ohne dass andere Gründe hierfür sprächen, das Atom verdoppelt = $C^{32}H^{12}N^{2}O^{4}$. Auch einige Säuren machen diese Ausnahme. Oxalsäure = $C^{2}HO^{4}$; Honigsteinsäure = $C^{4}HO^{4}$; Weinsäure und Traubensäure = $C^{4}H^{3}O^{6}$; Schleimsäure = $C^{4}H^{5}O^{8}$; Zuckersäure = $C^{6}H^{5}O^{8}$; Ellagsäure = $C^{14}H^{3}O^{8}$ und wenige andere. Bei den meisten dieser Säuren ist man jedoch wegen ihres hohen Siedpunctes und ihres Verhaltens gegen Salzbasen berechtigt, ihr Atomgewicht zu verdoppeln, wodurch sie aus 1-basischen Säuren zu 2-basischen werden. So wird die Oxalsäure = $C^{4}H^{2}O^{8}$; Honigsteinsäure = $C^{8}H^{2}O^{8}$ u. s. w.

Dieses von LAURENT und GERHARDT hervorgehobene *Gesetz der paaren Atomzahl* wird von ihnen [wenn man die in diesem Handb. angenommenen Atomgewichte der Elemente dabei annimmt] auf folgende Weise ausgedrückt: Wenn man das Atomgewicht einer organischen Verbindung so festsetzt, dass ihr Dampf halb-atomig ist (I, 54 u. 68), oder (nach dem gewöhnlich gebrauchten, bei den Eigenschaften der organischen Verbindungen zu erläuternden Ausdruck) dass 1 At. der Verbindung in Dampfgestalt 4 Volume einnimmt, so ist durch 2 theilbar: 1) die Zahl der in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome; — 2) die Summe der darin enthaltenen Atome Wasserstoff, Jod, Brom, Chlor, Stickstoff und Metall; — 3) die Summe der darin enthaltenen Atome Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur.

Bei dieser Fassung des Gesetzes verschwinden viele Ausnahmen, die sich beim ersten Blick darzubieten scheinen. Nimmt man den Aether = $C^{4}H^{5}O$, so erhält man allerdings eine unpaare Zahl von H-Atomen und von O-Atomen. Es soll aber das Atomgewicht jeder organischen Verbindung so festgesetzt werden, dass sie in Gasgestalt halbatomig ist, oder dass 1 At. derselben 4 Volume Gas gibt. Nun gibt z. B. Aether = $C^{4}H^{5}O$ nur 2 Volume Dampf, also muss man ihm die Formel $C^{8}H^{10}O^{2}$ geben, und dann gibt er 4 Volume Dampf, und die Zahlen des Wasserstoffs, so wie die des Sauerstoffs sind nun paare. Wenn endlich auch mehrere Ausnahmen vom Gesetz übrig bleiben, von welchen einige, besonders die des Cyans, $C^{2}N$, nicht wohl zu heben sein dürften, so verdient es doch, da es grösstentheils bestätigt wird, alle Beachtung; es ist von dem Bestreben der heterogenen Atome abzuleiten, sich möglichst zu nähern, wodurch eine mehr oder weniger symmetrische Zusammenhäufung, die bei unpaaren Atomen nicht so leicht stattfinden kann, hervorgebracht wird.

3. Verbindungsweise der Elemente in den organischen Verbindungen.

Seitdem die Producte des Pflanzen- und Thierreichs Gegenstand der chemischen Untersuchung geworden sind, erkannte man, dass ein chemischer Unterschied zwischen diesen und den Producten des Mineralreichs bestehe, ohne ihn sich genügend klar machen zu kön-

nen. Man begnügte sich anfangs damit, die Verschiedenheit in dem verschiedenen Ursprung zu suchen, sofern die organischen Verbindungen in Pflanzen und Thieren gebildet werden, und die unorganischen in der todten Natur vorkommen, oder künstlich erzeugt werden. Seit es jedoch in neuerer Zeit gelungen ist, einige offenbar organische Verbindungen aus unorganischen Materialien künstlich darzustellen, ist diese Unterscheidung nicht mehr haltbar.

Berzelius (*Ann. Phil.* 4, 323) versuchte früher folgende Unterscheidung: Alle unorganische Verbindungen sind binäre Verbindungen, alle organische sind ternäre, quaternäre, quinäre oder senäre. Eine unorganische Verbindung nämlich, wenn sie auch mehr als 2 Elemente hält, lässt sich immer in 2 Theile scheiden, aus denen sie wieder zusammengesetzt werden kann; jeder dieser 2 Theile ist entweder einfach, oder wieder in 2 Theile trennbar u. s. w. So ist KO,SO^3 die binäre Verbindung von KO und SO^3; KO die von K und O, und SO^3 die von S und O^3. Die organischen Verbindungen dagegen halten mehr als 2 Elemente, und zwar sind diese miteinander unmittelbar zu einem Ganzen verbunden, ohne vorher zu binären Verbindungen zusammengetreten zu sein. So ist Weingeist, $C^4H^6O^2$, eine ternäre Verbindung; man kann ihn nicht auf die Weise in 2 Verbindungen zerlegen, dass sich aus diesen wieder Weingeist zusammensetzen liesse u. s. w.

Seitdem es sich jedoch später gefunden hat, dass viele Verbindungen, die man nothwendig zu den organischen zählen muss, wie Terpenthinöl, $C^{20}H^{16}$, viele andere flüchtige Oele u. s. w. bloss aus 2 Elementen bestehen, also binäre Verbindungen sind, musste diese Unterscheidung aufgegeben werden.

Mehrere andere Chemiker betrachteten die organischen Verbindungen im Gegentheil als Verbindungen von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, Sumpfgas (C^2H^4), ölbildendem Gas (C^4H^4) und ähnlichen solchen binären Verbindungen untereinander. So sah Gay-Lussac den Weingeist, $C^4H^6O^2$, als eine Verbindung von ölbildendem Gas, C^4H^4, mit 2 HO an; Döbereiner als eine Verbindung von 1 At. Kohlensäure mit 3 At. Sumpfgas, welches er für eine unorganische Verbindung $= CH^2$ nahm. Persoz (*Chim. molecul.* 866) ertheilte der Essigsäure, $C^4H^4O^4$, die Formel C^2H^3, CO, CO^2, HO, und veränderte auf ähnliche Weise die Formeln der meisten übrigen Säuren, indem er in denselben 1 At. gebildetes Wasser, 1 gebildete Kohlensäure und 1 bis 4 At. gebildetes Kohlenoxyd annahm. Mitscherlich ist geneigt, die Benzoesäure, $C^{14}H^6O^4$, als eine Verbindung von Benzol, $C^{12}H^6$, mit $2\,CO^2$ zu betrachten. — Aber alle diese Annahmen sind durch nichts begründet, als durch die Möglichkeit, bei gewissen Zersetzungen der organischen Verbindungen Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure u. s. w. aus ihnen zu erhalten, die aber ohne Zweifel nur ihren Bestandtheilen nach darin enthalten sind, und erst bei der Zersetzung gebildet werden, kurz nicht Educte, sondern Producte der Zersetzung sind, aus welchen sich die ursprüngliche Verbindung nicht wieder zusammensetzen lässt. Ohnehin liesse diese Betrachtungsweise bei

derselben Verbindung vielfache Hypothesen zu, von denen die eine so willkührlich ist, wie die andere, und sie fördert uns nicht in der allgemeinen Uebersicht der Constitution der organischen Verbindungen.

In Folge der durch die Bemühungen der ausgezeichnetsten Chemiker erhaltenen genaueren Kenntnisse von der Zusammensetzung und den Zersetzungen der organischen Verbindungen sind in neuerer Zeit die oben erwähnten Ansichten grösstentheils verlassen, und an ihre Stelle sind zwei wichtige Theorien getreten, welche sich den Sieg streitig machen, und welche je nach der Ansicht Einzelner ihrer Anhänger noch besondere Modificationen erhalten.

Die erste dieser Theorien ist die *Radical-Theorie* oder *Binär-Theorie* von Berzelius, die zweite die *Kern-Theorie* von Laurent, welche jedoch mit der *Typen-Theorie* und *Substitutions-Theorie* von Dumas innig zusammenhängt.

Die Elementaranalyse einer organischen Verbindung liefert bloss ihre *rohe chemische Formel*, in welcher die Atomzahl der Bestandtheile einfach ausgedrückt ist. So ist die rohe Formel der für sich möglichst entwässerten Essigsäure: $C^4H^4O^4$. Hierdurch ist aber nicht ausgedrückt, *in welcher Art* diese 12 Atome untereinander vereinigt sind. Hierüber soll die *rationelle Formel* Rechenschaft geben. Diese lässt sich aber, da die Atome unsichtbar sind, und also die unmittelbare Entdeckung ihrer wechselseitigen Stellung gegen einander unmöglich ist, nur mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit aus der Bildungsweise und Zersetzungsweise der Essigsäure und durch Vergleichung mit andern Verbindungen hypothetisch ermitteln. Die rationelle Formel der Radicaltheorie ist z. B. $C^4H^3 + O + HO$, d. h. Acetyloxyd mit Wasser, und das Acetyl C^4H^3 ist hierin das Radical. Die Kerntheorie gibt als rationelle Formel entweder $C^4H^4 + O^4$, d. h. Aethen (ölbildendes Gas), + 4 Sauerstoff, und das Aethen bildet darin den Kern; — oder C^4H^3O,HO^3 (s. u.).

A. Radical-Theorie.

Nach Berzelius (*Pogg.* 49, 289, auch *Ann. Pharm.* 31, 1; ferner *Lehrb.* Aufl. 5. 1, 672) sind die in lebenden Pflanzen und Thieren vorkommenden eigenthümlichen Erscheinungen nicht von einer Lebenskraft abzuleiten, oder von mehreren, sondern von eigenen auf verschiedene Weise zusammenhängenden Umständen, unter welchen die gewöhnlichen Naturkräfte in der organischen Materie in Thätigkeit gesetzt werden. — Man kann daher von der Verbindungsweise der Elemente in den unorganischen Verbindungen auf die in den organischen schliessen. Wie die unorganischen Verbindungen aus einem elektropositiven Radical und aus Sauerstoff oder einem andern elektronegativen Stoff bestehen. z. B. SO^3, HCl, KCl, so auch die organischen; nur mit dem Unterschiede, dass die Radicale der unorganischen Verbindungen einfach sind, die der organischen zusammengesetzt. Hierin liegt der wichtigste Unterschied zwischen

unorganischen und organischen Verbindungen. Solche zusammengesetzte Radicale sind theils Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, wie Formyl = C^2H, Methyl = C^2H^3, Acetyl = C^4H^3, Aethyl = C^4H^5 u. s. w.; theils von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, wie Indèn = $C^{16}H^5N$; theils von Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsen, wie Kakodyl = C^4H^6As; theils von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel. Es sind binäre, ternäre und vielleicht auch quaternäre Radicale zu unterscheiden. — Alle sogenannte elektronegative Stoffe, wie O, Cl, Br, J befinden sich ausserhalb des Radicals. — (LIEBIG und WÖHLER rechnen zu den Radicalen auch einige oxydirte Kohlenwasserstoffe, wie Benzoyl = $C^{14}H^5O^2$, da das Bittermandelöl = $C^{14}H^6O^2$ auch als Wasserstoffbenzoyl = $C^{14}H^5O^2,H$ betrachtet, und dieses 1 At. H durch 1 At. O, Cl oder Br vertreten werden kann; aber BERZELIUS verwirft die Annahme von Sauerstoff innerhalb des Radicals.)

Zu diesen Radicalen, welche einer metallartigen Verbindung, z. B. dem Ammonium vergleichbar sind, treten Sauerstoff, Schwefel, Brom, Chlor u. s. w. in verschiedener Atomzahl, um damit Oxyde, Säuren, Schwefelverbindungen, Bromide, Chloride u. s. w. zu bilden. Diese Verbindungen können sich dann wieder theils untereinander, theils mit unorganischen Verbindungen vereinigen. Wie bei den unorganischen Verbindungen 1 At. Radical höchstens 7 At. Sauerstoff aufzunehmen vermag, wie in der Ueberchlorsäure = ClO^7, so scheint es sich auch bei den organischen zu verhalten.

Den Namen der aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale lässt man auf *yl* ausgehen, von ὑλη, Stoff; den der Kohlenstickstoff-haltigen meistens auf *an*, wie Cyan; den der Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff haltenden auf *en*, wie Indèn.

Manche Oxyde und Säuren können Wasser so innig gebunden enthalten, dass es sich von ihnen nicht durch Erhitzen für sich abscheiden lässt. Dieses Wasser vertritt in den Säuren als Hydratwasser oder basisches Wasser die Stelle einer Basis, und entweicht erst, wenn man eine starke Salzbasis, wie Kali, Bleioxyd, Silberoxyd hinzubringt, und, je nach der Natur der Säure, verschieden stark erhitzt, wo, nach Austreibung des Wassers, die Verbindung der wahrhaft trocknen Säure mit der Basis zurückbleibt. — So kann man die Essigsäure für sich in keinem trockneren Zustande erhalten, als in der Form des Eisessigs, $C^4H^4O^4$; aber ihre Verbindung mit Kali ist nach dem völligen Austrocknen = $KO,C^4H^3O^3$; also hält der Eisessig 1 At. basisches Wasser, er ist ein Hydrat der Essigsäure und muss die Formel erhalten $HO,C^4H^3O^3$. Hiernach ist die wahrhaft trockne Essigsäure = $C^4H^3O^3$, und sie besteht aus dem Radical Acetyl, C^4H^3, und aus 3 At. Sauerstoff. Nennt man dieses Acetyl Ac, so zeigt sich die Aehnlichkeit der Verbindungen einer unorganischen und einer organischen Säure: Vitriolöl = HO,SO^3; Eisessig = HO,AcO^3; schwefelsaures Kali = KO,SO^3; essigsaures Kali = KO,AcO^3. BERZELIUS.

Jede organische Verbindung ist hiernach entweder ein zusam-

mengesetztes Radical, oder eine Verbindung desselben mit Sauerstoff oder andern negativen Elementen, und oft zugleich mit Wasser. — Die organische Chemie ist daher die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen. Das Radical ist der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen. Aus einer solchen Verbindung muss sich einerseits das Radical durch andere Körper ersetzen lassen, andrerseits müssen aus derselben die mit dem Radical verbundenen Elemente durch eine gleiche Atomzahl anderer Elemente sich ausscheiden lassen. Man kann die Radicale grösstentheils nicht für sich erhalten, weil sie, von den andern Stoffen getrennt, sich leicht zersetzen; aber auch trockne Salpetersäure ist nicht für sich bekannt, und doch wird ihre Existenz angenommen. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 25, 2.) — Die Radicale können noch mehr als 7 At. O aufnehmen; so hält die Chinasäure 9, die Ulminsäure 15 At. O. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 31, 35).

Die Radicale sind Verbindungen, welche wieder alle Eigenschaften von elementaren Körpern besitzen. Mehrere von ihnen spielen die Rolle des Chlors und Sauerstoffs, wie Cyan (BERZELIUS [Lehrb. 1, 672] rechnet das Cyan zu den unorganischen Verbindungen), andere die der Metalle, wie Aethyl, Benzoyl u. s. w. In der Mineralchemie sind die Radicale einfach, in der organischen zusammengesetzt. LIEBIG und DUMAS (*J. pr. Chem.* 14, 298).

Die Mehrzahl der Chemiker huldigt der Radicaltheorie; auch LIEBIG hat sie in seinen Werken mit gewissen Modificationen angenommen, hält jedoch die Annahme der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor für zulässig und entfernt sich dadurch von der streng elektrochemischen Radicaltheorie.

Der Annahme dieser Theorie stehen folgende Schwierigkeiten im Wege:

Die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen, consequent durchgeführt, wie dies von BERZELIUS (*Lehrb.* Aufl. 5. 1, 623 bis 660) geschehen ist, versetzt viele Säuren von offenbar organischem Charakter in die Reihe der unorganischen Säuren. So ist die für sich getrocknete Oxalsäure $= C^2HO^4$; aber in dieser wird noch 1 HO angenommen, welches bei der Verbindung der Säure mit PbO in der Wärme entweicht; es bleibt hier C^2PbO^4, oder nach BERZELIUS PbO,C^2O^3, d. h. eine Verbindung von Bleioxyd mit einer ihres basischen Wassers befreiten Kleesäure, welche man für sich nicht kennt, deren Existenz nur hypothetisch ist. (Säuren, in solchem Zustande gedacht, werden in diesem Handbuche als *hypothetisch trockne Säuren* bezeichnet.) Da nun nach dieser Ansicht die wahre Oxalsäure $= C^2O^3$ ist, so ist sie nicht die Verbindung von O mit einem zusammengesetzten, sondern mit einem einfachen Radical, C^2, und gehört also zu den unorganischen Säuren. Sie muss daher bei den Oxydationsstufen des Kohlenstoffs ihren Platz zwischen Kohlenoxyd und Kohlensäure erhalten: CO, C^2O^3, CO^2, entsprechend z. B. dem Manganoxydul, Manganoxyd und Manganhyperoxyd = MnO,

Mn^2O^3, MnO^2. Es ist kein Beispiel bekannt, dass die Verbindung eines Körpers mit weniger Sauerstoff eine stärkere Säure bildet, als die mit mehr Sauerstoff; jedesmal ist die sauerstoffreichere Säure die stärkere. Aber Kleesäure ist eine der stärksten von allen bekannten Säuren und Kohlensäure eine der schwächsten! — Aus demselben Grunde hat BERZELIUS zu den unorganischen Säuren gezählt die Chloressigsäure, Mellithsäure, Mesoxalsäure, Krokonsäure und Rhodizonsäure, welche für sich getrocknet die Zusammensetzung haben: $C^4HCl^3O^4$; C^4HO^4; C^3HO^5; C^5HO^5; C^7HO^7; aber im hypothetisch trocknen Zustande: $C^4Cl^3O^3$; C^4O^3; C^3O^4; C^5O^4 und C^7O^6. Auch diese Säuren halten alle weniger O, als die Kohlensäure, und zum Theil sogar noch weniger, als selbst das Kohlenoxyd, und sind doch viel stärkere Säuren, als die Kohlensäure. — Die Chloressigsäure endlich steht im innigsten Zusammenhang mit der Essigsäure, $C^4H^4O^4$. Die Essigsäure lässt sich durch Chlor in Chloressigsäure und diese durch Kalium und Wasser wieder in Essigsäure verwandeln. Beide Säuren haben für sich und in ihren Salzen grosse Aehnlichkeit. Die Chloressigsäure bildet mit Silberoxyd ein lösliches Salz ohne alle Fällung von Chlorsilber, während das Chlor in allen unorganischen Verbindungen, worin es den elektronegativen Bestandtheil abgibt, mit Silberlösungen Chlorsilber bildet.

LÖWIG (*Chemie der org. Verbindungen*, Aufl. 2. B. 1, 18) sucht diese Schwierigkeit dadurch zu heben, dass er ausser binären, ternären und quaternären Radicalen in manchen organischen Verbindungen *singuläre* annimmt. In letzteren haben sich 2 oder mehr At. C zu einem zusammengesetzten Atom vereinigt. Die hypothetisch trockne Oxalsäure, C^2O^3, ist eine Verbindung eines zusammengesetzten Radicals, des Oxatyls, C^2, bestehend aus 2 einfachen Atomen C, mit 3 At. O. Die Oxalsäure, C^2O^3, verhält sich daher nicht zur Kohlensäure, CO^2, wie die Unterschwefelsäure, S^2O^5, zur Schwefelsäure, SO^3, sondern wie die Schwefelsäure, SO^3, zur schwefligen Säure, SO^2; denn die 2 At. Kohlenstoff in der Kleesäure müssen in der Verbindung mit dem Sauerstoff als ein untheilbares, gleichsam einfaches Atom betrachtet werden, während in der Unterschwefelsäure 2 einzelne Atome Schwefel anzunehmen sind. — Für diese Annahme liegt kein Grund vor, denn die Kleesäure zerfällt so leicht in CO und CO^2, wie die Unterschwefelsäure in SO^2 und SO^3; von der Untrennbarkeit der 2 Kohlenstoffatome wird nichts wahrgenommen. Man kann daher mit gleichem Grunde S^2O^5, Fe^2O^3 u. s. w. für organische Verbindungen erklären. Was an dieser Ansicht richtig sein möchte, aber von LÖWIG weiter nicht herausgehoben ist, besteht darin, dass in der Oxalsäure und den übrigen eben genannten Säuren Kohlenstoff das Radical bildet, und dass hiervon mehr als 1 At. vorhanden ist. Aber statt anzunehmen, dass sich diese mehreren Atome C (vermöge der Cohäsion) zu einem zusammengesetzten Atom vereinigt haben, erscheint die Ansicht angemessener, wonach diese C-Atome sich mit den übrigen Atomen der organischen Verbindung vermöge der Affinität so durch einander gelagert haben, dass sich die heterogenen Atome möglichst vielfältig berühren. Aber letztere Ansicht passt nicht zur Radicaltheorie.

Es sind bei der Binärtheorie 2 Arten von Radicalen zu unterscheiden.

1. Einige wenige, wie Cyan, C^2N, Schwefelcyan, C^2NS^2, Mellon, C^6N^4 u. s. w. sind in ihren verschiedenen Verhältnissen als dem Chlor ähnliche, aber zusammengesetzte Salzbilder zu betrachten, und gehen gleich diesem Verbindungen mit Wasserstoff, Metallen u. s. w. ein. Sie werden zwar nicht von BERZELIUS, aber von den

meisten übrigen Anhängern der Binärtheorie zu den organischen Verbindungen gezählt, und da man die meisten derselben für sich dargestellt hat, so ist deren Existenz nicht zu bezweifeln.

2. Die übrigen Radicale, deren Zahl sich auf einige 100 belaufen möchte, sind, dem Ammonium analog, als zusammengesetzte Metalle zu betrachten, welche sich gleich diesem mit wenig Sauerstoff zu Oxyden, mit mehr zu Säuren, mit Chlor zu Chlorverbindungen u. s. w. vereinigen. Von diesen kennt man einzig und allein das Kakodyl, C^4H^6As, für sich; alle übrige werden bloss hypothetisch in den Verbindungen angenommen, und es gelingt auf keine Weise, sie aus diesen für sich auszuscheiden; bei allen Zersetzungen, die man mit den organischen Verbindungen vornimmt, erhält man andere Producte, nur nicht das gewünschte Radical. Man erklärt dieses aus der leichten Zersetzbarkeit desselben im abgeschiedenen Zustande; aber so einfache Verbindungen, wie C^2H, C^2H^3, C^4H, C^4H^3, C^4H^5 sollte man doch nicht für so leicht zersetzbar halten. Man kennt ja so viele andere Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche für sich bestehen und sich keineswegs leicht zersetzbar zeigen, wie C^2H^4, C^4H^4, $C^{12}H^6$, $C^{14}H^8$, $C^{16}H^8$, $C^{20}H^8$, $C^{20}H^{16}$, $C^{32}H^{32}$ u. s. w. Aber keine von diesen Verbindungen, welche für sich zu bestehen vermag, ist ein Radical, denn erstere halten alle eine paare Atomzahl, und müssen nach der Radicaltheorie als Verbindungen von 1 At. H mit einem Radical, wie C^2H^3, C^4H^3, $C^{12}H^5$, $C^{14}H^7$, $C^{16}H^8$, $C^{20}H^7$, $C^{20}H^{15}$, $C^{32}H^{31}$ u. s. w. betrachtet werden. Die fingirten Radicale halten eine unpaare Atomzahl, und hierin liegt der Grund, nicht warum sie so leicht zersetzbar und nicht für sich darstellbar sind, sondern warum sie grösstentheils überhaupt nicht existiren. Es ist daher eine reine Fiction, wenn man die Constitution der organischen Verbindungen von solchen Radicalen aus entwickelt, wodurch die einfachen Zahlenverhältnisse, welche die Natur liefert, wieder unnöthig in verwickelte umgekünstelt werden.

Sieht man den Aether, C^4H^5O, als Aethyloxyd $= C^4H^5 + O$ an, und die Salznaphtha, C^4H^5Cl, als Chloräthyl $= C^4H^5 + Cl$, so muss auch die campherähnliche Verbindung, welche Terpenthinöl, $C^{20}H^{16}$, mit Salzsäure bildet, betrachtet werden als eine Verbindung des Radicals $C^{20}H^{17}$ mit Chlor $= C^{20}H^{17},Cl$ [oder $C^{20}H^{15},Cl + HO$ Gm.] Aehnlich beim Citronenöl u. s. w.; also sehr complicirte Zahlenverhältnisse. Dumas (*J. Pharm.* 20, 261).

Diese Chlorverbindungen sollen den Chlormetallen entsprechen; aber die wahren Chlormetalle, so wie das Chlorammonium $= NH^4,Cl$ fällen aus Silberlösung sogleich Chlorsilber; alle Verbindungen dagegen, in welchen die Binärtheorie Verbindungen des Chlors mit Radicalen annimmt, fällen, so lange sie keine Zersetzung erlitten haben, die Silberlösung nicht, also muss in diesen Verbindungen das Chlor auf eine ganz verschiedene Weise enthalten sein.

Wenn man auch die organischen Verbindungen nach der Analogie der unorganischen zusammengesetzt betrachten will, so ist

man doch nicht genöthigt, das Chlor, weil es als mehr elektronegativ angesehen wird, überall ausserhalb des Radicals zu betrachten; denn in der Chlorsäure und den übrigen Sauerstoffsäuren des Chlors übernimmt es ja auch die Rolle eines Radicals. Eben so bei Brom, Jod und Schwefel. Indem BERZELIUS das Chlor immer ausserhalb des Radicals befindlich betrachtet, ist er genöthigt, für manche Verbindungen äusserst verwickelte Formeln anzunehmen. Auch werden hierdurch sehr ähnliche Verbindungen weit auseinander gerissen. So gehört der Aether, C^4H^5O, als Aethyloxyd in die Reihe des Aethyls; er kann durch successive Einwirkung von Chlor übergehen in C^4H^4ClO; $C^4H^3Cl^2O$ und C^4Cl^5O. Die zweite dieser Verbindungen betrachtet BERZELIUS als eine Verbindung von 1 At. hypothetisch trockner Essigsäure mit 1 At. Acetylsuperchlorid: $3(C^4H^3Cl^2O) = C^4H^3,O^3 + 2(C^4H^3,Cl^3)$. Ueber die beiden andern Verbindungen hat sich BERZELIUS noch nicht ausgesprochen; die letzte $= C^4Cl^5O$ dürfte nach den Grundsätzen der Binärtheorie zu den unorganischen gerechnet werden.

Bei den organischen Säuren, deren Zahl einige 100 beträgt, ist die Binärtheorie genöthigt, gar 2 besondere hypothetische Verbindungen anzunehmen; denn da nach ihr die für sich völlig getrocknete Säure noch eben so viele Atome innig gebundenes Wasser hält, wie sie Salzbasis im normalen Salze aufnimmt (also eine 1-basische Säure 1 At. Wasser, eine 2-basische 2 u. s. w.), so ist von der für sich völlig getrockneten Säure noch eine hypothetisch trockne Säure zu unterscheiden, und diese besteht dann wieder aus einem hypothetischen Radical und aus Sauerstoff. So ist nach der Binärtheorie die für sich möglichst entwässerte Essigsäure, $C^4H^4O^4 = HO,C^4H^3O^3$; und diese hypothetisch trockne Essigsäure, $C^4H^3O^3$, welche sich auf keine Weise für sich erhalten lässt, besteht wieder aus Acetyl $= C^4H^3$, welches eben so wenig für sich darstellbar ist, und aus 3 O.

Eben so verhält es sich mit der so grossen Zahl der übrigen organischen Säuren.

Es wird nun zwar angeführt, dass es dennoch gelingt, einige dieser Säuren, nämlich die Maleinsäure, Fumarsäure, Milchsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure und Camphersäure für sich in dem Zustande zu erhalten, der so eben als der hypothetisch trockne bezeichnet wurde. Aber es lässt sich zeigen, dass solche Verbindungen, welche allerdings die Zusammensetzung der hypothetisch trocknen Säuren haben, keine Säuren mehr sind, und erst durch verschieden lange Einwirkung von Wasser wieder in den Zustand der Säure übergehen.

So ist die Milchsäure, bei 100° getrocknet, $= C^6H^6O^6$; mit PbO verbunden und getrocknet, gibt sie ein Salz, welches nach der Binärtheorie ausgedrückt wird durch $PbO,C^6H^5O^5$; also ist $C^6H^5O^5$ die hypothetisch trockne Milchsäure. Erhitzt man nun die Milchsäure für sich in einer Retorte bei 130° so lange, als Wasser übergeht, so bleibt ein blassgelber, fester, leicht schmelzbarer Rückstand, welcher, wie die hypothetisch trockne Säure $= C^6H^5O^5$ ist; aber derselbe schmeckt äusserst bitter (die Milchsäure rein und stark sauer; er löst sich fast gar nicht in Wasser (die Milchsäure sehr leicht), aber leicht in Weingeist und Aether. Bei längerem Zusammenstellen oder Kochen mit

Wasser und sogleich bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien löst er sich wieder zu gewöhnlicher Milchsäure auf. Aehnliche Verschiedenheiten, so weit dieses bis jetzt untersucht ist, zeigen die übrigen genannten Säuren in diesem, durch starkes Erhitzen der fixen Säuren für sich und der flüchtigen mit trockner Phosphorsäure erzeugten, eigenthümlichen Zustande, daher sie LAURENT nicht mehr als Säuren ansieht, sondern als *Anhydrides* bezeichnet. — Das in der Retorte gebliebene Milchsäure-Anhydrid, $C^6H^5O^5$, auf 250° erhitzt, geht unter weiterer Wasserausscheidung als Lactid, $C^6H^4O^4$, über, eine neutrale, schmelzbare, unzersetzt verdampfbare Verbindung, die sich anfangs wenig in heissem Wasser löslich zeigt, und beim Erkalten zum Theil wieder unverändert krystallisirt, aber bei längerem Einwirken des Wassers wieder in gewöhnliche Milchsäure übergeht. Hieraus sollte man bei consequenter Durchführung der Binärtheorie folgern, dass die bei 100° gebildete Milchsäure eine Verbindung von 1 Lactid mit 2 HO ist = $C^6H^4O^4$,2Aq. Aber dieses widerspricht der Erfahrung, dass das milchsaure Zinkoxyd = ZnO,$C^6H^5O^5$, selbst bei 245° kein Wasser mehr abgibt. So wie also nach der Annahme der Radicaltheorie das Lactid nicht in der Milchsäure präexistirt, sondern erst entsteht, wenn aus ihr 2 H und 2 O, sich zu Wasser verbindend, entweichen, eben so lässt sich behaupten, dass auch die hypothetisch trockne Milchsäure, $C^6H^5O^5$, in der Säure $C^6H^6O^6$ noch nicht präexistirt, sondern erst entsteht, indem 1 H und 1 O zu Wasser zusammentreten. Kurz in beiden Fällen ist das Wasser nicht Educt, sondern Product; und wenn diese Körper in Berührung mit Wasser allmälig wieder in die Säure $C^6H^6O^6$ übergehen, so nehmen sie nicht das Wasser als Ganzes in sich, sondern seinen Bestandtheilen nach.

B. Kern-Theorie.

GAY-LUSSAC fand, dass Wachs bei der Behandlung mit Chlorgas eben so viele Maase Chlorgas aufnimmt, als ihm durch einen andern Theil des Chlors Maase Wasserstoffgas entzogen werden. — Dasselbe fand hierauf DUMAS beim Terpenthinöl, und in Folge dieser und anderer Untersuchungen entwickelte er zuerst 1834 die Lehre von der *Substitution,* welche, nachdem sie im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen mehrfache Abänderungen erlitten hatte, ihn 1840 zu der *Lehre von den Typen* führte. Ueber diese sagt er 1840 (*Ann. Chim. Phys.* 73, 73): Man hat die Verbindungen als Planetensysteme zu betrachten, worin die Atome durch Affinität zusammengehalten sind. Wird darin das Atom einer Materie durch das einer andern ersetzt, so bleibt dasselbe System. Es kann hierbei ein einfaches Atom durch ein zusammengesetztes vertreten werden, ohne dass dadurch die allgemeine Constitution geändert wird. Erfolgt die Substitution nach gleicher Atomzahl, und bleibt die gegenseitige Stellung der Atome, so behält die neue Verbindung denselben Typus. So gehören Essigsäure, $C^4H^4O^4$ und Chloressigsäure, $C^4HCl^3O^4$ demselben Typus an u. s. w. — Von 1835 an entdeckte LAURENT, indem er zuerst das Naphthalin, dann das ölbildende Gas (neben REGNAULT) und viele andere Verbindungen bearbeitete, viele Producte, in welchen der Wasserstoff durch eine gleiche Atomzahl Chlor oder Brom vertreten war, befestigte und entwickelte hierdurch die Lehre von der Substitution, und legte zuerst 1837 in einer Dissertation seine Kerntheorie, die er später vollständiger ausbildete, in folgender Gestalt vor: Man denke sich eine gerade 16seitige Säule, in jeder Ecke 1 At. C, macht 32 At. C; in der Mitte zwischen jeder Ecke 1 At. H., macht ebenfalls 32 At. H; endlich auf jeder Basis der Säule 1 At. HO, welches die Pyramide bildet. So ist die Verbindung = $C^{32}H^{32}$,2HO. Wie man mechanisch die Krystalle spalten und den primitiven Kern von der secundären Hülle befreien kann, so auch chemisch. Nach der Wegnahme der 2 Pyramiden HO bleibt die primitive Form [der Kern]. Wirken auf diese primitive Form Cl oder O ein, so entziehen sie H; die Säule würde nun zusammenfallen, wenn die Atome H nicht durch Atome Cl oder O ersetzt würden. Das hierbei gebildete HCl oder HO kann fortgehen, oder auch Pyramiden auf der Säule bilden, welche sich aber durch chemische Spaltung, z. B. durch Behandlung mit Kali entziehen lassen u. s. w. — Uebri-

gens hat LAURENT meines Wissens weiter keinen Versuch gemacht, für bestimmte Verbindungen bestimmte Figuren auszumitteln. — GERHARDT, sich den Ansichten von LAURENT grösstentheils anschliessend, hat dieselben vielfach erweitert.

a. *Substitutions- und Typen-Lehre von DUMAS.*

Substitution. 1. Einer organischen Verbindung kann ein Bestandtheil theilweise entzogen werden, ohne dass er durch einen andern ersetzt würde, und sie geht hierdurch in einen andern Typus über. (Indigweiss, $C^{16}H^6NO^5$, tritt an den Sauerstoff der Luft 1 At. Wasserstoff ab, und wird hierdurch zu Indigblau.)

2. In den meisten Fällen jedoch wird der entzogene Bestandtheil durch eine gleiche Atomzahl des einwirkenden Stoffes ersetzt, es tritt eine *Substitution* ein. Nicht bloss Wasserstoff kann substituirt werden, sondern auch Sauerstoff, Stickstoff und alle übrigen Bestandtheile, sogar Kohlenstoff. (*J. pr. Chem.* 20, 281.) [Der Behauptung, dass Kohlenstoff substituirt werden könne, ist auf das Förmlichste zu widersprechen.] Es können hierbei auch Atome eines Elements durch eine gleiche Atomzahl einer Verbindung substituirt werden.

3. In noch andern Fällen tritt an die Stelle des entzogenen Stoffes eine mehr als gleiche Atomzahl eines andern. C^4H^4 geht beim Einwirken von überschüssigem Chlor im Sonnenlicht in $C^4Cl^6 = C^4Cl^4 + Cl^2$ über.

(Das Weitere, die Substitution betreffend s. u. bei den Zersetzungen der organischen Verbindungen.)

Typen. Verbindungen, welche dieselbe Zahl von Atomen (Aequivalenten von DUMAS), in derselben wechselseitigen Stellung vereinigt enthalten, und welche dieselben Fundamental-Eigenschaften besitzen, gehören zu demselben *chemischen Typus.* Bei der nach 2. erfolgten Substitution geht daher die eine Verbindung in eine andere desselben chemischen Typus über. Denn eine organische Verbindung ist einem Gebäude zu vergleichen; wenn die Lücken, welche durch Entziehung der Atome eines Stoffes entstehen, durch die eines andern ausgefüllt werden, so behält das Gebäude seine Gestalt. Im entgegengesetzten Fall verliert es dieselbe, oder zerfällt. Es gehören demselben chemischen Typus an: Essigsäure, $C^4H^4O^4$, und Chloressigsäure, $C^4HCl^3O^4$; ferner: Aldehyd, $C^4H^4O^2$, und Chloral, $C^4HCl^3O^2$ [und Chloraldehyd, $C^4Cl^4O^2$]; ferner: Chloroform, C^2HCl^3; Bromoform, C^2HBr^3; Jodoform, C^2HJ^3, und Sumpfgas, C^2H^4; ferner: Oelbildendes Gas, C^4H^4, und die hieraus durch Chlor erhaltenen Producte C^4H^3Cl; $C^4H^2Cl^2$; C^4HCl^3 und C^4Cl^4.

Die zu demselben Typus gehörenden Verbindungen zeigen vorzüglich dadurch Uebereinstimmung in den Haupteigenschaften, dass sie bei ihren Zersetzungen analoge Producte liefern. Die Essigsäure, $C^4H^4O^4$, zerfällt beim Erhitzen mit überschüssigem fixen Alkali in $2CO^2$ und in Sumpfgas, C^2H^4; die Chloressigsäure liefert schon beim Kochen mit wässrigem Kali ebenfalls $2CO^2$ und ausserdem Chloroform, C^2HCl^3, welches mit dem Sumpfgas zu demselben Typus gehört, daher auch das Sumpfgas bei der Behandlung mit Chlor unter Salzsäurebildung zuerst in Chloroform, dann in C^2Cl^4 übergeht.

Halten 2 Verbindungen, von denen die eine aus der andern durch Substitution gebildet sein kann, zwar dieselbe Zahl von Ato-

men, auf dieselbe Art vereinigt, sind sie aber mit auffallend verschiedenen chemischen Eigenschaften begabt (theils sauer, theils neutral, theils basisch), so kann man sie nicht mehr zu demselben chemischen Typus rechnen, aber wohl noch zu demselben *mechanischen* oder *Molecular-Typus;* sie bilden doch noch eine natürliche Familie. — So: Holzgeist, $C^2H^4O^2$, und Ameisensäure, $C^2H^2O^4$; Weingeist, $C^4H^6O^2$, und Essigsäure, $C^4H^4O^4$; Aether, C^4H^5O, und Aldehyd, $C^4H^4O^2$ u. s. w.

[Die Typen von DUMAS bilden die Glieder, aus welchen eine jede Reihe der LAURENT'schen Kerntheorie besteht.]

b. Kerntheorie von LAURENT.

Die Atome der organischen Verbindungen sind theils *Kerne, Noyaux,* theils Verbindungen der Kerne mit verschiedenen, sich ausserhalb an die Kerne anlegenden Stoffen. [LAURENT nennt die *Kerne* häufig auch *Radicale*, was aber Verwechslung gibt mit den davon sehr verschiedenen Radicalen der Binärtheorie. Erstere halten paare Zahlen von Atomen, letztere unpaare.]

Die Kerne sind Zusammenhäufungen von Kohlenstoffatomen mit den Atomen einiger andern Elemente, nach einer für jede Art von Kern bestimmten Zahl und Ordnung, zu mathematischen Figuren.

Die Zahl der Kohlenstoffatome im Kerne ist eine paare, eben so die Zahl der übrigen Kernatome und also auch die Zahl sämmtlicher Kernatome. [So nach den Atomgewichten dieses Handbuchs; da LAURENT das des Kohlenstoffs und Wasserstoffs halb so gross annimmt, so ist nach ihm die Zahl ihrer Atome im Kerne durch 4 theilbar.

Die Zahl der Kohlenstoffatome im Kerne steht in einem einfachen Verhältnisse zur Zahl der übrigen Kernatome. Z. B. 2 : 2; 4 : 4; 8 : 8; 32 : 32; 6 : 4; 12 : 6; 12 : 8; 14 : 6; 18 : 8 u. s. w. Nur selten zeigen sich minder einfache Verhältnisse.

Halten die Kerne neben dem Kohlenstoff bloss Wasserstoff, so heissen sie *Stammkerne, Noyaux fondamentaux (Radicaux fondamentaux).* — Sind dagegen 1, oder mehrere, oder alle Wasserstoffatome des Kerns durch Atome anderer Elemente und gewisser unorganischer oder organischer Verbindungen vertreten, welche genau dieselbe Stelle im Kerne einnehmen, wie die Wasserstoffatome in dem Stammkerne, so heissen sie *abgeleitete Kerne, Noyaux derivés (Radicaux derivés).* Es kommt daher hier viel weniger auf die Natur der Elemente an, als bei der Radicaltheorie, und viel mehr auf die Art der Zusammenlagerung ihrer Atome.

Die Elemente, welche die Wasserstoffatome im Kerne öfters zu vertreten pflegen, sind J, Br, Cl, O, N und Metalle. (Beim Stickstoff ist zu bemerken, dass LAURENT demselben 2 verschiedene Atomgewichte ertheilt; Az ist nach ihm $\frac{1}{2}$ N dieses Handbuchs = 7; N ist bei LAURENT = $\frac{1}{3}$ N dieses Handbuchs = $^{14}/_{3}$.)

Wenn sich an die Stelle des Wasserstoffs Verbindungen in den Kern setzen, so kommt an die Stelle von je 1 At. H je 1 At. der Verbindung. [Es darf nicht auffallen, dass in einem Raume, welcher von 1 At. Wasserstoff eingenommen war, nicht nur ein 36mal schwereres Chlor-

atom Platz findet, sondern auch die 5 Atome in der Untersalpetersäure, NO^4, deren Gewicht 46mal grösser ist, als das des Wasserstoffs. Denn in keiner Verbindung berühren sich die Bestandtheile unmittelbar; während die Affinität die möglichste Annäherung erstrebt, wirkt die Elasticität der, jedes Atom umgebenden Wärmehülle dagegen, und indem sich beide Kräfte ins Gleichgewicht setzen, bleibt jedes Atom vom andern um eine bestimmte Grösse entfernt, welche den Durchmesser eines Atoms viele Male übertrifft. In einem Raume daher, welchen 1 At. Wasserstoff mit seiner Wärmehülle einnimmt, haben mehrere Atome anderer Stoffe zugleich Platz, nur dass dann deren Wärmehülle weniger Raum einnimmt, als vorher die des Wasserstoffatoms.]

Solche Verbindungen, die den Wasserstoff in dem Kerne vertreten können, sind: NO^4, der Kürze wegen in der Formel ausgedrückt durch X; $N_{\frac{1}{2}}H_{\frac{1}{2}}$ = Im = Imid; NH^2 = Ad = Amid; NH^3 = Am = Ammoniak; AsH^2 = Ar = Arsid; C^2N = Cy = Cyan u. s. w. — [Die Annahme eines Imids, $N_{\frac{1}{2}}H_{\frac{1}{2}}$, geht nur an, wenn man mit BERZELIUS und LAURENT das At. H = 0,5 und das At. N = 7 setzt (O = 8), ist aber bei den Atomgewichten dieses Handbuchs, wegen der hierbei nöthigen Brüche, nicht zulässig; auch ist sie unnöthig, da sich mit Bestimmtheit keine Verbindung nachweisen lässt, worin bloss 1 At. Im angenommen werden müsste, und wo LAURENT 2 Im annimmt (= 2 . $N_{\frac{1}{2}}H_{\frac{1}{2}}$), lässt sich statt dessen eben so gut NH setzen.]

Wenn sich ein Kern durch Einwirkung verschiedener Stoffe in einen andern verwandelt, ohne hierbei Kohlenstoff zu verlieren, so darf man die neue Verbindung nicht durch eine Formel darstellen, in welcher im Kern eine andere Menge von Kohlenstoffatomen angenommen wird, als zuvor. Wenn dagegen ein Theil des Kohlenstoffs, z. B. in Gestalt von Kohlensäure, aus dem Kern austritt, so kann nicht mehr der alte Kern, sondern ein Kern mit geringerer Zahl von Kohlenstoffatomen, also auf einer niedrigeren organischen Stufe stehend, oder eine Verbindung eines solchen Kerns mit daran gelagerten Stoffen übrig bleiben. Wenn bei Zersetzungen angenommen werden kann, dass der dem Kern entzogene H u. s. w. durch eine gleiche Atomzahl Cl u. s. w. ersetzt ist, so bleibt der Kern der alte, wird aber mehr oder weniger in einen abgeleiteten übergeführt. In Fällen dagegen, wo dem Kerne H, Cl u. s. w. ohne Ersatz entzogen wird, muss, wenn hierbei eine organische Verbindung übrig bleibt, diese zu der Reihe eines andern Kerns gehören. — Dadurch, dass eine gewisse Atomzahl H des Stammkerns durch Cl, Br oder J vertreten wird, ändern sich seine Eigenschaften weniger, als bei der Vertauschung eben so vieler Atome H mit O, NO^4 oder NH^2. Uebrigens sind alle Kerne neutral, auch wenn sie O, Cl, Br, NO^4 u. s. w. enthalten.

Beispiele von Kernen: In der Aethen-Reihe ist das ölerzeugende Gas = C^4H^4 = *Aethen* = *Ethène*, der *Stammkern*. *Abgeleitete Kerne* sind: *Chlor-Ethase* = C^4H^3Cl; *Brom-Ethase* = C^4H^3Br; *Ar-Ethase* = C^4H^3Ar [diesen Kern nimmt LAURENT im Kakodyl = C^4H^6As an; dieses schreibt er, da Ar = AsH^2 ist, = C^4H^3Ar,H]; *Chlor-Ethèse* = $C^4H^2Cl^2$; *Chlor-Ethise* = C^4HCl^3; *Chlor-Ethose* = C^4Cl^4.

Die Endigung auf ...*se* deutet einen abgeleiteten Kern an; der Vocal vor *se* deutet die Zahl der H-Atome an, die durch einen andern Stoff vertreten sind. Wenn 1 At. H vertreten ist, so wird das Wort mit *ase* beendigt; *ese* deutet 2 At. vertretenen H an, *ise* 3, *ose* 4, *use* 5; *alase* 6, *alese* 7, *alise* 8. Ist das den H vertretende Element nicht genannt, so ist darunter still-

schweigend O verstanden. Vertritt ein anderes Element den H, so wird sein Name vorgesetzt. So ist Chloréthase Aethen, in welchem 1 H durch 1 Chlor vertreten ist; und bei Chloréthose sind alle 4 At. H durch 4 Cl ersetzt.

In der *Naphthen-Reihe* ist das Naphthalin = *Naphthen* = $C^{20}H^8$, der *Stammkern*. Von den 33 abgeleiteten Kernen hier nur einige: *Naphthase* = $C^{20}H^7O$; *Chlonaphthase* = $C^{20}H^7Cl$; *Ninaphthase* = $C^{20}H^7X$; *Amanaphthase* = $C^{20}H^7Ad$; *Bronaphthèse* = $C^{20}H^6Br^2$; *Chloranaphthèse* = $C^{20}H^6OCl$; *Chlonaphthise* = $C^{20}H^5Cl^3$; *Aminaphthise* = $C^{20}H^5Ad^3$; *Bronaphthose* = $C^{20}H^4Br^4$; *Chlorénaphthose* = $C^{20}H^4Cl^2O^2$; *Chlorébronaphthose* = $C^{20}H^4Br^2Cl^2$; *Chloribronaphthose* = $C^{20}H^4BrCl^3$; *Chloréninaphthose* = $C^{20}H^4XCl^3$; *Chloribronaphthuse* = $C^{20}H^3Br^2Cl^3$; *Chlonaphtalase* = $C^{20}H^2Cl^6$; *Chloroxénaphthalese* = $C^{20}HCl^5O^2$; *Chlonaphthalise* = $C^{20}Cl^8$.

Alle diese abgeleiteten Kerne gehören zu der Reihe des Stammkerns. Sie haben alle denselben Typus, d. h. es ist in allen dieselbe Zahl Kohlenstoffatome mit derselben Zahl anderer Atome auf dieselbe Weise zu derselben mathematischen Figur zusammengefügt.

Indem sich aber häufig an die Kerne die Atome verschiedener Elemente ausserhalb anlagern, so entstehen mehrere zu derselben Reihe gehörige neue Typen, die je nach der Zahl und der Natur dieser aussen angelagerten Atome verschieden sind. Die Zahl der sich aussen anlagernden Atome ist bis auf sehr seltene Ausnahmen eine paare, 2, 4 oder 6, selten mehr Atome.

Vom *Wasserstoff* treten selten 2 Atome zum Kern; so ist das Sumpfgas, C^2H^4, als C^2H^2 (Palen) + H^2 zu betrachten. — Denkt man sich 1 At. H mit einem Stammkern verbunden, so entstehen viele von den Radicalen der Binärtheorie, z. B. Methyl = C^2H^2 + H, welche als organische Metalle oder *Prometallides fondamentaux* zu betrachten, aber fast alle nur hypothetisch sind.

Hinsichtlich der Verbindungen der Kerne mit *Chlor, Brom, Sauerstoff* u. s. w. sind zwei Ansichten möglich: Früher erklärte sich Laurent dafür, dass sich mit einem Stammkerne, als solchem, kein Chlor oder Sauerstoff verbinden könne, dass er erst durch Substitution eines Theils des Wasserstoffs durch Chlor oder Sauerstoff in einen abgeleiteten Kern übergehen müsse, um Cl, O, HCl oder HO ausserhalb des Kerns binden zu können.

Wenn sich z. B. ölbildendes Gas = Aethen = C^4H^4 mit 2 Cl zu dem Oel des ölbildenden Gases = $C^4H^4Cl^2$ verbindet, so kann man dieses Oel entweder nach Laurents früherer Ansicht betrachten als C^4H^3Cl,HCl, oder nach seiner jetzigen als C^4H^4,Cl^2. Eben so lässt sich die Verbindung des Naphthalins mit 2 Cl durch $C^{20}H^7Cl,HCl$ und durch $C^{20}H^8,Cl^2$ ausdrücken. — Für die ältere Ansicht spricht der Umstand, dass obige Verbindungen beim Erhitzen, so wie bei der Behandlung mit Kali HCl und nicht Cl^2 verlieren, indem sie in die abgeleiteten Kerne C^4H^3Cl und $C^{20}H^7Cl$ übergehen. — Dann muss aber auch die Naphthalin-Verbindung, deren rohe Formel = $C^{20}H^6Cl^2Br^4$ ist, als $C^{20}H^4Cl^2Br^2,2HBr$ (und nicht als $C^{20}H^6Cl^2,Br^4$) betrachtet werden. Diese entwickelt aber beim Erhitzen auf 150° nicht 2 HBr, sondern 4 Br; es müsste daher bei der älteren Ansicht angenommen werden, die 2 H ausserhalb des Kerns treten wieder in diesen zu-

rück unter Freimachung von 2 Br aus demselben. Vergl. LAURENT (*Rev. scientif.* 14, 74). [Vielleicht erklärt sich dieser seltene Fall ausder Affinität des im Kern enthaltenen Chlors zum Wasserstoff.]

Eben so sprach hinsichtlich des Sauerstoffs LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 63, 218) die Ansicht aus, ein Stammkern könne sich mit Sauerstoff nicht zu einer Säure verbinden, wenn in ihm nicht zuvor ein Theil seines Wasserstoffs durch ein anderes Element ersetzt sei, da es bis jetzt weder gelungen sei, zu einem Stammkern Sauerstoff zu fügen, ohne dass er dabei Wasserstoff verliere, noch durch eine organische Säure den Sauerstoff so zu entziehen, dass der Stammkern übrig bliebe.

Dennoch widerruft LAURENT (*Compt. rend.* 16, 856) diese frühere Ansicht, weil er bei den Chlor- und Brom-Verbindungen des Naphthalins (s. o.) wahrscheinlich gemacht habe, dass diese als $C^{20}H^{8},Cl^{2}$ oder als $C^{20}H^{8},Br^{2}$ (und nicht als $C^{20}H^{7}Cl,HCl$ oder als $C^{20}H^{7},HBr$) zu betrachten seien; es müsse sich daher beim Sauerstoff ähnlich verhalten. So lasse sich auch Bittermandelöl, nach der älteren Ansicht $= C^{14}H^{5}O,HO$, nach der neueren $= C^{14}H^{6},O^{2}$, durch Behandlung mit Hydrothion-Ammoniak, welches 2 Atomen des Oels allen Sauerstoff entzieht, in Stilben $= C^{28}H^{12}$ verwandeln, was schwieriger erklärlich sei, wenn man nach der älteren Ansicht im Bittermandelöl den abgeleiteten Kern $C^{14}H^{5}O$ annehme.

[Für die ältere Ansicht spricht die Betrachtung, dass der Stammkern durch theilweise Substitution seines Wasserstoffs aus seiner durch gleichförmige Zusammensetzung bewirkten Indifferenz heraustritt und mehr oder weniger polar wird, und dass sich genügender erklärt, warum in den Säuren ein gewisser Theil des Wasserstoffs (nämlich der ausserhalb des Kerns befindliche) durch Metalle vertretbar wird, während der übrige (im Kern bleibende) dieser Substitution durch Metalle nicht fähig ist, wohl aber der durch Chlor u. s. w. Die neuere Ansicht empfiehlt sich dagegen durch eine viel grössere Einfachheit der Formeln.]

Chlor, Brom, Jod oder *Schwefel* können sich zu 2 bis 6 Atomen an den Kern anlagern. Sie lassen sich durch Kali entziehen, ohne dass es eines Ersatzes durch einen andern Stoff bedürfte, entweder so, dass sämmtliches Chlor oder Brom ausserhalb des Kerns an das Kali tritt und der unveränderte Kern übrig bleibt, oder so, dass die Hälfte ihrer Aussenatome mit einer gleichen Zahl H-Atome des Kerns vom Kali aufgenommen wird, während die andere Hälfte der Chlor- oder Brom-Atome in den Kern tritt, um die H-Atome zu ersetzen. Aber das zum Kern gehörige Chlor oder Brom lässt sich nur schwierig durch Kali entziehen, und wenn dieses nicht durch andere Stoffe substituirt wird, so erfolgt entweder Umwandlung in einen andern Kern, oder völlige Zerstörung.

Hierher gehörige Verbindungen aus der Aethenreihe sind z. B. Oel des ölerzeugenden Gases $=$ *Chlorure d'Éthène* $= C^{4}H^{4},Cl^{2}$; eben so $C^{4}H^{4},Br^{2}$; $C^{4}H^{4},J^{2}$; $C^{4}H^{4},S^{2}$; *Chlorure de Chloréthase* $= C^{4}H^{3}Cl,Cl^{2}$; *Chlorure de Chloréthise* $= C^{4}HCl^{3},Cl^{2}$; Anderthalb-Chlorkohlenstoff $=$ *Chlorure de Chloréthose* $= C^{4}Cl^{4},Cl^{2}$ u. s. w.

Ein Stammkern oder abgeleiteter Kern kann 2, 4 oder 6 At. *Sauerstoff* ausserhalb aufnehmen.

Durch Aufnahme von 2 Sauerstoff wird er meistens in ein *neutrales Oxyd* verwandelt, selten in eine *schwach saure Verbindung*. Je nachdem ein Stammkern oder ein abgeleiteter Kern sich mit 2 O verbindet, entsteht ein *Protogénide fondamental* oder *dérivé*.

Neutrale Oxyde sind z. B. Aldehyd, C^4H^4,O^2; Bittermandelöl, $C^{14}H^6,O^2$; *Oxide de Chloroxénaphthalise*, $C^{20}Cl^6O^2,O^2$. — Säuerliche sind: Phänsäure, $C^{12}H^6,O^2$; Bromphänassäure, $C^{12}H^5Br,O^2$; Chlorphänussäure, $C^{12}HCl^5,O^2$; Pikrinsäure oder Nitrophänissäure, $C^{12}H^3X^3,O^2$; salicylige Säure, $C^{14}H^6O^2,O^2$.

Durch Hinzutreten von 4 Sauerstoff zum Kern entsteht eine *1-basische Säure, Sel monobasique*. (Da sich die Säure für sich von ihren Metallsalzen bloss dadurch unterscheidet, dass sie statt eines Atoms Metall 1 At. H hält, so wird auch die Säure für sich als Salz bezeichnet). — Hierbei muss 1 At. H fähig gemacht werden, sich gegen 1 At. Metall auszutauschen.

1 basische Säuren sind z. B. Ameisensäure, C^2H^2,O^4 (deren Metallsalz: C^2HM,O^4); Essigsäure, C^4H^4,O^4 (Metallsalz: C^4H^3M,O^4); Buttersäure, C^8H^8,O^4 (Metallsalz: C^8H^7M,O^4); Benzoesäure, $C^{14}H^6,O^4$ (Metallsalz: $C^{14}H^5M,O^4$); Salicylsäure, $C^{14}H^6O^2,O^4$ (Metallsalz: $C^{14}H^5MO^2,O^4$). (Bei der Benzoesäure ist $C^{14}H^6$ = Benzen, der Stammkern; und bei der Salicylsäure $C^{14}H^8$ = Salen.)

Wenn 6 At. Sauerstoff sich an einen Kern anlagern, so entsteht eine *2 basische Säure, Sel bibasique*. Hierbei müssen 2 At. Wasserstoff in den Zustand versetzt werden, dass sie durch 2 At. Metall substituirt werden können. 2-basische Säuren mit ihren Metallsalzen sind z. B. Oxalsäure, $C^4H^2O^2,O^6$ ($C^4M^2O^2,O^6$; der Stammkern ist Aethen, C^4H^4); Phthalsäure, $C^{16}H^6O^2,O^6$ ($C^{16}H^4M^2O^2,O^6$; der Stammkern ist Phthalen = $C^{16}H^8$).

Die mehr als 2-basischen Säuren hält LAURENT wenigstens einem Theil nach für innige Verbindungen mehrerer einfachen Säuren.

Es können sich auch an den Kern 2 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff anlagern, jedoch nicht gerade in Gestalt von 2 At. HO, sondern auf andere Weise. So entstehen die Alkohole im weitern Sinne. — Beim Alkohol der Aethenreihe, dem Weingeist, $C^4H^6O^2$, hat LAURENT z. B. folgende, mit der der Radicaltheorie fast übereinstimmende Ansicht: Das Aethen, C^4H^4, verwandelt sich durch Aufnahme von H in das hypothetische metallähnliche Aethyl, C^4H^4,H; dieses wird durch O zu Aethyloxyd; dazu tritt 1 Wasserstoffoxyd, so entsteht der Weingeist = C^4H^4,H,O + HO. Eben so bei Holzgeist u. s. w. Die Constitution der Alkohole möchte aber wohl eine andere, und es möchte in ihnen weder ein metallähnliches Radical, noch 1 At. gebildetes Wasser anzunehmen sein. Es können ausserhalb des Kerns mehrere Atome H und O angelagert gedacht werden, ohne dass sie bereits zu Wasser verbunden sind s. u.

Wenn Sauerstoff oder Chlor innerhalb und ausserhalb des Kerns zu sehr zunehmen, so spaltet er sich leicht in 2 Kerne, die bloss noch halb so viel Kohlenstoffatome halten, und daher zu einer niedrigeren Reihe gehören. So zerfällt beim Einwirken wässriger Alkalien das zur Aethenreihe gehörende Chloral = C^4HCl^3,O^2 unter Mitwirkung von 2 HO in Ameisensäure = C^2H^2,O^4 und Chloroform = C^2HCl,Cl^2, welche beide zur Palenreihe gehören.

Die meisten in andern Typen, wie in Säuren u. s. w. vorkommenden Stammkerne und abgeleiteten Kerne sind auch für sich bekannt; aber auf mehrere Stammkerne schliesst man hypothetisch aus der Existenz von abgeleiteten Kernen, und auf mehrere Stammkerne

und abgeleitete Kerne schliesst man aus der Existenz einer Reihe von Verbindungen, die sich am besten begreifen lassen, wenn man sie als Verbindungen eines unbekannten Kerns mit andern Stoffen betrachtet. So ist die Existenz des Palens, C^2H^2, noch nicht mit voller Sicherheit bewiesen; man nimmt es aber an, weil sich hieran viele Verbindungen, wie Sumpfgas = C^2H^2,H^4, Ameisensäure = C^2H^2,O^4, Holzäther = C^2H^2,HO, Holzgeist = C^2H^2,H^2O^2 u. s. w. am besten anreihen.

Einerlei Typen derselben Reihe haben eine gewisse physische und chemische Aehnlichkeit (namentlich auch Isomorphie), wenn auch der Kern des einen neben C bloss H, der andere aber mehr oder weniger Chlor hält. — Die 4 Verbindungen der Phänenreihe $C^{12}H^6,O^2$; $C^{12}H^4Cl^2,O^2$; $C^{12}H^3Cl^3,O^2$ und $C^{12}HCl^5,O^2$ z. B. schmelzen alle sehr leicht und verdampfen ohne Zersetzung; lösen sich kaum in Wasser, aber sehr leicht in Weingeist und Aether. Aber Verbindungen derselben Reihe, welche verschiedenen Typen angehören, wenn die Zahl der Atome auch nur wenig verschieden ist, zeigen wesentliche Verschiedenheiten. Z. B. Indigblau = $C^{16}H^5NO^2$ und Indigweiss = $C^{16}H^5NO^2,H$.

Laurents Classification.

Die organischen Verbindungen lassen sich in *Reihen*, *Séries* abtheilen. Jeder dieser Reihen liegt ein Stammkern mit seinen abgeleiteten Kernen zum Grunde. So gehören in die Reihe des Aethens, C^4H^4: Aldehyd, C^4H^4,O^2, Weingeist, $C^4H^4.H^2O^2$, Essigsäure, C^4H^4,O^4, Chloressigsäure, C^4HCl^3,O^4 u. s. w.

In einer Reihe kommen Verbindungen vor, die verschiedenen Typen angehören, und diese Typen wiederholen sich in den andern Reihen. Zum Kerntypus gehören z. B. alle Stammkerne und abgeleiteten Kerne; zum Alkoholtypus alle Kerne, zu denen H^2O^2 getreten sind; zum Typus der 1 basischen Säuren alle Kerne, welche noch 4 O aufgenommen haben u. s. w.

Man kann von einem Stammkern 2 H abziehen; das Bleibende ist die *Caractéristique*, welche bei Palen, C^2H^2, bloss C^2 ist, bei den übrigen Kernen C^x + dem Rest des H's. Die 2 H sind die *Constante*; so ist jeder Stammkern = Car + Const = Car,H^2. Hiernach lassen sich die Verbindungen irgend einer Reihe auf folgende Weise eintheilen und bezeichnen:

A. *Kerne.*

a. *Ethénides* = *Stammkerne* = Car,H^2.

Die gepaarten Säuren, welche diese Stammkerne mit Schwefelsäure u. s. w. bilden, nennt Laurent *Sels non métaleptiques*, weil im Kern keine Substitution (Metalepsie) des Wasserstoffs durch andere Stoffe erfolgt ist.

b. *Ammonides.* 1 H der Constante ist durch Amid, NH^2 vertreten.

α. *Amm. actifs* = Car,HAd. Die Caract. ist unverändert geblieben. Sie bilden mit Säuren *Sels métaleptiques.*

β. *Amm. passifs* = Car — xH + xCl,HAd. In der Caract. ist ein Theil des H durch Cl oder einen andern Salzbilder vertreten.

c. *Analcides* (kraftlose). Wasserstoff in der Constante, zum Theil auch in der Caract. ist durch Salzbilder, Untersalpetersäure oder Sauerstoff vertreten.

α. *Halydes* = Car — xH + xCl,Cl^2. Aller Wasserstoff der Constante und zugleich Wasserstoff des übrigen Kerns durch Chlor, Brom oder Iod substituirt. Diese Kerne werden durch Alkalien nicht zersetzt.

β. *Nitrides* = Car,HX. Entflammen sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen, werden durch Kali zersetzt, werden durch Hydrothion in *Ammonides* verwandelt.

γ. *Camphides* = Car,O^2. Wenig bekannt. Man kann hierher den gemeinen Campher, $C^{20}H^{16}O^2$, rechnen.

B. *Protogenides.* Verbindungen von Kernen mit 2 At. Wasserstoff oder Sauerstoff, oder mit 2, 4 oder 6 Atomen eines Salzbilders.

a. *Hydrides* = Car,H^2 + H^2. Das Sumpfgas, C^2H^4 = C^2H^2 + H^2, ist das Hydrid des Palens, C^2H^2.

b. *Hyperhalydes* = Car,H^2 + Cl^2 (oder Cl^4 oder Cl^6); oder auch Car — H^x + Cl^x,Cl^2 + Cl^2 (oder Cl^4 oder Cl^6). Unter Cl ist hier auch Br oder J verstanden. Durch dieses Hinzutreten von 2 oder 4 Cl weiter wird der Charakter dieser Verbindungen wenig geändert. Alkalien entziehen ihnen den Salzbilder ausserhalb des Kerns und scheiden diesen für sich ab. Hierher gehören z. B.: C^2,H^2, + Cl^2; C^2,Cl^2 + Cl^2; C^4H^2,H^2 + Cl^2; C^4Cl^2,Cl^2 + Cl^2; C^8H^6,H^2 + Cl^2; $C^{10}H^8$,H^2 + Cl^2; $C^{12}H^4$,H^2 + Cl^6; $C^{14}H^6$,Cl^2 + Cl^2; $C^{14}H^6$,Cl^2 + Cl^6; $C^{20}H^{16}$,O^2 + Br^2; $C^{20}H^6$,H^2 + Cl^2; $C^{20}H^4Cl^2$,Cl^2 + Cl^4. Die Stoffe vor dem Komma bilden die Caractéristique; die nach dem Komma die Constante; die nach dem +Zeichen sind die Stoffe ausserhalb des Kerns.

c. *Anhydrides.* [Da LAURENT unter *Anhydrides* solche Verbindungen versteht, denen es gleichsam an *Wasser* fehlt, so sollte er seinen *Hydrides*, Verbindungen der Kerne mit *Wasserstoff*, einen andern Namen geben.] — Verbindungen abgeleiteter Kerne mit Cl^2, ^{4}, ^{6}, oder mit O^2, welche beim Einwirken wässriger Alkalien die Bestandtheile von 2 oder 4 HO aufnehmen, und sich dadurch in Säuren oder Ammoniaksalze verwandeln.

α. *Haloformes* = Car,HCl + Cl^2, ^{4}, ^{6}. Statt Cl auch Br oder J. Gehen mit wässrigem Alkali in 1-basische Säuren über. Chloroform, C^2,HCl+Cl^2 gibt mit 4HO: 3HCl+$C^2H^2O^4$ (Ameisensäure). Auch gehört hierher: C^4H^2,HCl+Cl^2. — [Diesem gemäss fallen hinsichtlich der Zusammensetzung die Hyperhalides mit den Anhydrides haloformes zusammen, und unterscheiden sich bloss in ihrem Verhalten gegen wässrige Alkalien.]

β. *Anhydrhalydes* = Car,Cl^2 + O^2. Hierher gehört $C^{20}H^4O^2$,Cl^2 + O^2 und das Chloraldehyd: C^4Cl^2,Cl^2 + O^2. Letzteres zerfällt beim Einwirken von wässrigem Kali in Salzsäure und Chloressigsäure: (C^4Cl^2,Cl^2 + O^2) + 2HO = HCl + (C^4Cl^2,HCl + O^4).

γ. *Amides* = Car,HAd + O^2. Liefern bei der Zersetzung durch wässrige Alkalien 1 At. Ammoniak und 1 At. 1-basische Säure: Benzamid = $C^{14}H^4$,HAd+O^2 liefert mit 2 HO: NH^3 + $C^{14}H^4$,H^2 + O^4. Salicylamid liefert eben so Salicylsäure: $C^{14}H^4O^2$,HAd + O^2 + 2HO = NH^3 + $C^{14}H^6$,O^2 + O^4.

γ. *Anhydracides* = Car,O^2 + O^2. Bilden unter Aufnahme von 2 HO eine 2-basische Säure. Durch Destillation der Bernsteinsäure, $C^8H^6O^2$ + O^6 mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man durch Entziehung von 2 HO das Anhydracid, $C^8H^4O^2$,O^2 + O^2; dieses kehrt in Berührung mit 2 HO wieder in den Zustand der Bernsteinsäure zurück. Chloranil zerfällt mit wässrigem Kali in Salzsäure und Chloranilsäure: ($C^{12}Cl^4$,O^2 + O^2) + 4HO = 2HCl + ($C^{12}H^2Cl^2$,O^2+ O^6).

ε. *Biamides* = Car,Ad^2 + O^2. Sie zerfallen mit wässrigen Alkalien unter Aufnahme von 4 HO in 2 At. Ammoniak und in 1 At. 2-basische Säure. Succinamid = ($C^8H^4O^2$,Ad^2 + O^2) + 4HO = 2NH^3 + C^8H^6,O^2 + O^6 (Bernsteinsäure). Oxamid = (C^4O^2,Ad^2+O^2) + 4HO = 2NH^3 + C^4H^2,O^2 + O^6 (Oxalsäure).

ζ. *Biimides* = Car,Im^2 + O^2. Sie liefern mit wässrigen Alkalien 1 At. Ammoniak und 1 At. einer 2-basischen Säure. Succinimid (Bisuccinamid anderer Chemiker) = ($C^8H^4O^2$,Im^2 + O^2) + 4HO = NH^3 + C^8H^6,O^2 + O^6 (Bernsteinsäure). — [Hält man nach den Grundsätzen dieses Handbuchs das Imid (= $N_{\frac{1}{2}}H_{\frac{1}{2}}$) nicht für zulässig, so ist obige Formel des Succinimids zu übersetzen in: C^8H^5N,O^2 + O^2, oder in: $C^8H^3AdO^2$,O^2, und eben so bei den übrigen Biimiden.]

d. *Aldehydes.* Verbindungen des Stammkerns oder abgeleiteten Kerns mit 2 O. Sie gehen durch Aufnahme von 2 O in Säuren über [Sie gehören offenbar zu den Protogenides, unter welchen auch viele Verbindungen eines abgeleiteten Kerns mit 2 O (oder 2 S) vorkommen, wie die Anhydracides, Amides, Biamides und Biimides.]

Diese Aldehyde zerfallen in *neutres* (Aethenaldehyd $= C^4H^2,H^2 + O^2$; Bittermandelöl = Benzenaldehyd $= C^{14}H^4,H^2 + O^2$; Schwefelbenzen $= C^{14}H^4,H^2 + S^2$); — in *acides* (Phänsäure $= C^{12}H^4,H^2 + O^2$) und in *dérivés*, d. h. einen abgeleiteten Kern haltend, und meistens von saurer Beschaffenheit (Chloral $= C^4HCl,Cl^2 + O^2$; Chlorphänissäure $= C^{12}H^3Cl,Cl^2 + O^2$; Pikrinsäure $= C^{12}H^3X,X^2 + O^2$).

C. *Sels monobasiques* $=$ Car,$H^2 + O^4$. Einbasische Säuren, in welchen 1 H der Constante durch 1 Metall vertretbar ist, so dass die Formel entsteht: Car,HM $+ O^4$.

a. *Sels monobasiques fondamentaux* $=$ Car,$H^2 + O^4$: Essigsäure $= C^4H^2,H^2 + O^4$; essigsaures Metallsalz $= C^4H^2,HM + O^4$.

b. *Sels monobasiques dérivés* $=$ Car,HCl $+ O^4$. Statt HCl kann auch HX vorkommen. Chloressigsäure $= C^4Cl^2,ClH + O^4$; das Metallsalz $= C^4Cl^2,ClM + O^4$.

c. *Sels monobasiques amidés* $=$ Car,AdH $+ O^4$. Mehrere von ihnen zerfallen durch wässrige Säuren oder Alkalien in Ammoniak und 2-basisches Salz [2-basische Säure]: Oxaminsäure $= C^4O^2$, AdH $+ O^4$; im Metallsalz: C^4O^2,AdM $+ O^4$.

D. *Sels bibasiques.* a. *Fondamentaux.* Verbindungen eines (übrigens neben dem H auch O haltenden) Kerns mit 6 O, welche 2 At., durch Metall ersetzbaren, H halten. Oxalsäure $= C^4O^2,H^2 + O^6$; ihre Metallsalze $= C^4O^2,M^2 + O^6$. Bernsteinsäure $= C^8H^4O^2,H^2 + O^6$; ihre Metallsalze $= C^8H^4O^2,M^2 + O^6$.

b. *Dérivés.* Der mit 6 O verbundene Kern hält Cl oder NO^4. Nitrophthalsäure $= C^{16}H^3XO^2,H^2 + O^6$; ihr Silbersalz $= C^{16}H^3XO^2,Ag^2 + O^6$.

c. *Viniques.* Das 1 At. H der Constante ist durch das organische Metall Aethyl $= C^4H^5 =$ E ersetzt; nur das andere kann durch ein wirkliches Metall vertreten werden. Weinoxalsäure $= C^4O^2$,EH $+ O^6$; ihr Metallsalz $= C^4O^2$,EM $+ O^6$.

E. *Prométallides.* Verbindungen des Kerns mit 1 At. H. Sind meistens nicht für sich bekannt, lassen sich aber hypothetisch annehmen. Sie gehören zu den hypothetischen Radicalen der Radicaltheorie.

a. *Fondamentaux.* Den Stammkern haltend. z. B. $C^4H^4 +$ H (unbekannt).

b. *Dérivés.* Z. B. Kakodyl $= C^4H^3Ar +$ H. (Ar $= AsH^2$.)

c. *Amidés.* Halten Ad.

F. *Syndesmides.* Entstehen durch Vereinigung zweier Typen aus derselben Reihe = *Homodesmides*, oder aus verschiedenen Reihen = *Hétérodesmides.* Sie lassen sich eintheilen in *Anhydrides*, *Aldehydes*, *Sels* u. s. w. So ist Benzoin $= C^{28}H^{12}O^4$, gleichsam durch Zusammenfügung von 2 At. Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$, entstanden, ein Homodesmid; und die Mandelsäure $= C^{16}H^8O^6$, die als Verbindung von Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$, mit Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, zu betrachten ist, ein Heterodesmid.

Die LAURENT'sche Theorie ihren wichtigern Lehren nach hier mitzutheilen, hielt ich mich um so mehr verpflichtet, je weniger sie bis jetzt, besonders in Deutschland, die verdiente Beachtung gefunden hat. Wer dieselbe einer Prüfung unterwirft, wird, wenn er auch nicht in allen Einzelnheiten beipflichten kann, doch zugestehen, dass die Kerntheorie die umfassendste und einfachste Uebersicht der Tausende von organischen Verbindungen gewährt, und dieselben in die natürlichsten Familien oder Reihen vereinigt. Mich insbesondere musste diese Theorie ansprechen, weil sie in Betreff der Metallsalze organi-

scher Säuren dieselbe Ansicht aufstellt, welche ich 1829 in der dritten Auflage dieses Werkes (Band 2) für die wahrscheinlichste erklärt hatte, wie sich aus folgenden Citaten ergibt: S. 19. »Nach der ersten Ansicht [dass eine für sich getrocknete organische Verbindung kein Wasser mehr enthält] ist anzunehmen, das sich bei der Verbindung des Bleioxyds (oder eines andern salzfähigen Metalloxyds) mit der organischen Materie entwickelnde Wasser, sei nicht Educt, sondern Product, aus der Verbindung von allem Sauerstoff des Metalloxyds mit allem oder einem Theil Wasserstoff der organischen Substanz erzeugt, und der so erhaltene Rückstand sei nicht eine Verbindung von Bleioxyd mit völlig entwässerter organischer Substanz, sondern eine Materie, welche sich von der für sich ausgetrockneten organischen Substanz dadurch unterscheidet, dass in ihr an die Stelle von 1 M.G. Wasserstoff 1 M.G. Blei oder anderes Metall getreten ist. Nach dieser ersten Ansicht, welcher im Verlauf dieses Werkes der Vorzug gegeben ist, ist demnach eine für sich möglichst getrocknete organische Materie als *völlig trocken* zu betrachten, und es wird hievon die hypothetische noch trocknere organische Verbindung, welche nach der zweiten Ansicht in Verbindung mit Bleioxyd angenommen wird, aber nie als solche für sich dargestellt werden kann, als *hypothetisch trockne* organische Verbindung unterschieden. — Die erste Ansicht entspricht der chloristischen Theorie, die zweite der antichloristischen, sobald wir, statt organische Verbindung, salzsaures Gas setzen. Nach der ersten Ansicht ist das bei der Verbindung mit Metalloxyden entstehende Wasser Product, und es verbindet sich das Metall mit dem Chlor oder der von 1 M.G. Wasserstoff befreiten organischen Verbindung; nach der letzteren [nach welcher durch das Metalloxyd innig gebundenes Wasser ausgeschieden wird] ist das Wasser Educt, und das Metalloxyd vereinigt sich mit der hypothetisch trocknen Salzsäure, oder mit der hypothetisch trocknen organischen Verbindung.«

Ferner S. 28—29: »Mehrere einfach kleesaure Metalloxyde zerfallen bei einer über 100° gehenden Hitze in Wasser und in eine Verbindung von 2 M.G. Kohlenstoff mit 4 Sauerstoff und 1 Metall, welche man eine Metall-Kleesäure (z. B. Blei-Kleesäure) nennen kann, sofern in dieser Verbindung das 1 M.G. Wasserstoff durch 1 M.G. Metall ersetzt ist; oder mit Dulong als eine Verbindung von 2 M.G. Kohlensäure mit 1 M.G. Metall« u. s. w.

Ferner S. 316. (In Betreff der aus Weingeist durch Wasserstoffsäuren erzeugten Naphtha-Arten.) »1) Entweder sind sie eine ternäre Verbindung, nämlich Aether, in welchem das 1 M.G. Sauerstoff durch 1 M.G. der andern elektronegativen Substanz (Jod, Brom, Chlor) vertreten ist« u. s. w. — Dieser Ansicht wird der Vorzug gegeben.

Endlich S. 324—325. (In Betreff der aus Weingeist durch Sauerstoffsäuren hervorgebrachten Naphtha-Arten.) »Sie sind entweder anzusehen als eine unmittelbare Verbindung der Bestandtheile des Aethers mit denen der Säure zu einem Ganzen, in welchem die Säure nicht mehr vorhanden ist, daher sie nicht mehr die gewöhnlichen Reactionen zeigt« u. s. w.

Dulong (*Mém. de la Classe des Sc. math. et phys. de l'Institut*, 1813, 1814 u. 1815 p. CXCIX) war der Erste, welcher zeigte, dass man die trockne Oxalsäure und das hypothetisch trockne oxalsaure Bleioxyd betrachten könne als Verbindungen von 2 At. Kohlensäure mit 1 At. Wasserstoff oder Blei u. s. w. Vgl. auch Murray (*Ann. Phil.* 14, 281); Thomson (*Ann. Phil.* 18, 146.)

c. Gerhardts *Aequivalente.*

Da zur Zeit der Abfassung der Affinitätslehre in diesem Handbuche die neuerdings von Gerhardt versuchte Festsetzung der Atomgewichte noch nicht bekannt war, da ihre Kenntniss nöthig ist, um die hiernach gegebenen Formeln organischer Verbindungen zu verstehen, und da sie von einigem Einfluss ist auf die Weise, wie manche Umwandlungen organischer Verbindungen zu verstehen sind, so scheint hier zur nachträglichen Mittheilung der geeignetste Ort zu sein. — Mehrere andere, mit der Kerntheorie in näherem Zusammenhang stehende Ansichten Gerhardts folgen bei den Lehren von der Substitution, von den gepaarten Säuren, Amidverbindungen u. s. w.

Die Atomgewichte und Aequivalente der Elemente und ihrer Verbindungen waren nach GERHARDTS Ansicht bisher nicht richtig festgestellt, weil man dabei die Volumverhältnisse der Elemente und ihrer Verbindungen im elastisch flüssigen Zustande nicht gehörig berücksichtigte.

Mit BERZELIUS ist anzunehmen, dass gleiche Maasse der einfachen Gase eine gleiche Zahl von Atomen halten, dass also, da sich 2 Maasse Wasserstoffgas mit 1 Maass Sauerstoffgas zu Wasser verbinden, in 1 At. Wasser 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff enthalten sein müssen, und also, wenn 1 At. Sauerstoff 100 (8) wiegt, 1 At. Wasserstoff 6,25 (0,5) wiegen muss (vgl. I, 45—48). Aus demselben Grunde ist mit BERZELIUS das Aequivalent von Jod, Brom, Chlor, Fluor und Stickstoff halb so gross anzunehmen, als im vorliegenden Handbuch. Aber diese Reduction des Aequivalents auf die Hälfte muss dann consequenter Weise nach GERHARDT auch bei den meisten Metallen vorgenommen werden. Denn das Quecksilberoxyd hält 8 Th. Sauerstoff auf 100 Th. Quecksilber; die Gasdichte des Quecksilbers verhält sich zu der des Sauerstoffs ungefähr = 6,9 : 1,1; es sind also zur Bildung von Quecksilberoxyd 2 Maasse Quecksilberdampf auf 1 Maass Sauerstoffgas nöthig, denn 2 . 6,9 : 1,1 = 100 : 8 (ungefähr). Hiernach ist das Aequivalent des Quecksilbers (das des Sauerstoffs = 8 gesetzt) = 50, und die Formel des Quecksilberoxyds ist = Hg^2O (die des Oxyduls = Hg^4O). Da nun das Quecksilberoxyd ähnliche chemische Verhältnisse zeigt, wie Kupferoxyd, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Manganoxydul, Bittererde, Kalk, Kali u. s. w., so sind auch diese nicht Cu,O, FeO, ZnO, MnO, MgO, CaO, KO u. s. w., sondern Cu^2O, Fe^2O, Zn^2O, Mn^2O, Mg^2O, Ca^2O, K^2O u. s. w., womit ihre Formel mit der von H^2O übereinstimmend, und das Aequivalent dieser Metalle in Vergleich mit dem des Sauerstoffs auf die Hälfte reducirt wird.

Man kann aber entweder a) die Aequivalente von O, C, S, Se so lassen, wie sie in diesem Handbuch angenommen sind, und die von H, J, Br, Cl, F, N und den Metallen halbiren; oder man kann b) letztere so lassen, wie im Handbuch, aber die von O, C, S, Se verdoppeln; in beiden Fällen erhält man die Aequivalente von GERHARDT. In der folgenden Tabelle, welche die in den organischen Verbindungen häufiger vorkommenden Elemente umfasst, stehen die Atomzahlen des Handbuchs zur Vergleichung darunter.

	O	C	S	Se	H	P	J	Br	Cl	N	K	As
Nach a)	8	6	16	40	0,5	15,7	63	39,2	17,7	7	19,6	37,5
Nach b)	16	12	32	80	1	31,4	126	78,4	35,4	14	39,2	75
Handbuch	8	6	16	40	1	31,4	126	78,4	35,4	14	39,2	75

Um die Formeln GERHARDTS in die des Handbuchs zu übertragen, bedarf es bloss einer Vergleichung der Aequivalente der Reihe b) und der Reihe des Handbuchs. Man lasse in GERHARDTS Formeln die Zahlen, welche die Menge der Atome von H und den in der Reihe folgenden Stoffen ausdrücken, unverändert stehen, und verdoppele die Zahlen, welche sich auf O, C, S und Se beziehen. So ist CN GERHARDT = [C^2N Handbuch]; $C^2H^4O^2$ = [$C^4H^4O^4$]; C^8H^5NO = [$C^{16}H^5NO^2$]; C^2HCl^3O = [$C^4HCl^3O^2$]; C^2H^6S = [$C^4H^6S^2$] u. s. w. 1 Aequivalent Wasser ist nach GH. H^2O = [2HO], also nicht = 9, sondern = 18; eben so 1 Aequiv. Kohlenoxyd = CO = [2CO], also nicht = 14, sondern = 28; 1 Aequiv. Kohlensäure = CO^2 = [$2CO^2$], also nicht = 22, sondern = 44; 1 Aequiv. Vitriolöl = SH^2O^4 = [$2(HO,SO^3)$], also nicht = 49, sondern = 98; 1 Aequiv. einfach gewässerte Salpetersäure = NHO^3 = [HO,NO^5], also = 63 (wie im Handb.); 1 Aequiv. Ammoniak = NH^3 = 17 (wie im Handb.) und 1 Aequiv. Kalihydrat = KHO = [KO,HO], also = 56,2 (wie im Handb.).

Dass 18 Wasser, 28 Kohlenoxyd, 44 Kohlensäure, 80 Schwefelsäure u. s. w. die wahren Aequivalente sind, ergibt sich nach GERHARDT daraus, dass bei den Zersetzungen organischer Verbindungen niemals bloss 1 At. (des Handbuchs) von Wasser, Kohlenoxyd oder Kohlensäure ausgeschieden wird, sondern immer 2 At. (des Handbuchs) = 1 At. von GERHARDT, oder ein einfaches Multiplum desselben; dass ferner, wenn organische Verbindungen Wasser, Schwefel oder Schwefelsäure aufnehmen, hierbei nie bloss 1 At. (des Handbuchs) zu 1 At. der organischen Verbindung tritt, sondern 2 At. (des Handbuchs),

= 1 At. von GH. oder ein einfaches Multiplum desselben. — So bildet Oxalsäure mit Ammoniak das Oxamid, unter Abscheidung von 2 At. (Handb.) Wasser: $C^2HO^4 + NH^3 = C^2H^2NO^2 + 2HO$. Pfeffermünzcampher = $C^{20}H^{20}O^2$ verwandelt sich beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Menthen = $C^{20}H^{18}$ und 2 HO u. s. w. Umgekehrt geht gemeiner Campher = $C^{20}H^{16}O^2$ durch Aufnahme von 2 HO in Campholsäure = $C^{20}H^{18}O^4$ über; eben so Lactid = $C^6H^4O^4$ durch Aufnahme von 2 HO in Milchsäure = $C^6H^6O^6$ u. s. w. [Aber die Verbindung $C^6H^5O^5$, die ebenfalls für sich existirt, nimmt bloss 1 At. (Handb.) Wasser auf, um zu gewöhnlicher Milchsäure zu werden.] — Ferner liefert Benzoesäure = $C^{14}H^6O^4$, mit überschüssigem Kalk destillirt, Benzol = $C^{12}H^6$, während beim Kalk 2 CO^2 bleiben, und so gibt es eine grosse Zahl von ähnlichen Zersetzungen, welche immer 2, nicht 1 At. CO^2 (Handb.) liefern. Endlich halten alle gepaarte Säuren, die aus Schwefelsäure und einer organischen Verbindung bestehen, auf 1 At. der organischen Substanz wenigstens 2, bisweilen auch 4 At. SO^3 des Handbuchs; nur selten geht die Vereinigung nach gleicher Atomzahl vor sich, wie in der schwefelsauren Holznaphtha = C^2H^3O,SO^3.

Es ist nicht zu verkennen, dass GERHARDT bei der Bestimmung seiner sogenannten Aequivalente die Volumtheorie auf die möglichst consequente Weise durchgeführt hat. Aber auch dieser Versuch möchte an folgenden Schwierigkeiten scheitern: 1. Da er das Aequivalent des Schwefels und des Phosphors 2mal so gross annimmt, als das des Sauerstoffs, so müsste auch das spec. Gew. des Phosphordampfs und Schwefeldampfs nur 2mal so gross sein, als das des Sauerstoffgases. Letzteres ist in runder Zahl = 1,1 gefunden (das der Luft = 1,0); das des Phospordampfs ist von DUMAS = 4,4 und das des Schwefeldampfs ebenfalls von DUMAS = 6,65 gefunden, während nach GERHARDTS Volumtheorie die Dichte des Phosphordampfs und Schwefeldampfs bloss 2,2 betragen sollte. — Da jedoch CAHOURS fand, dass einige organische Säuren nahe über ihrem Siedpunct ein unregelmässig grosses spec. Gew. zeigen, welches erst bei höheren Temperaturen in das normale übergeht (der Essigsäuredampf zeigt z. B. bei 125° 3,20 und bei 338° 2,08 spec. Gew.), und da CAHOURS die Dampfdichte des Schwefels, indem er sie bei einer 40° höheren Temperatur bestimmte, als DUMAS, nur = 6,47 fand, so vermuthet GERHARDT (*N. J. Pharm.* 8, 288, II), bei hinreichend hoher Temperatur werde auch das spec. Gew. des Schwefeldampfs von 6,47 auf 2,2 und das des Phosphordampfs von 4,42 ebenfalls auf 2,2 heruntergehen, und so die Anomalie gehoben werden. Dieses ist jedoch sehr unwahrscheinlich, weil die Differenz gar zu gross ist, und weil man nicht aus dem Verhalten einiger weniger organischer Verbindungen, die so manche Eigenthümlichkeiten zeigen, auf das eines einfachen Stoffes schliessen kann.

2. *Aequivalente* verdienen GERHARDTS Atomgewichte nicht genannt zu werden, wenigstens ist diese Bezeichnung demjenigen, was im Namen Aequivalent liegt, und was WOLLASTON hierunter verstand, durchaus nicht entsprechend. Nach dem Gewichte, welches WOLLASTON (wie Handbuch) z. B. dem Chlor und Sauerstoff ertheilt hat, sind diese 2 Stoffe wirkliche Aequivalente; im CuO lässt sich das 1 At. O durch 1 Cl ersetzen; es entsteht dieselbe Verbindungsstufe; die Lösung des gebildeten CuCl in Wasser verhält sich wie ein Kupfer*oxyd*salz. Aber bei den GERHARDT'schen Atomgewichten braucht 1 At. Cu, um auf dieselbe Verbindungsstufe zu gelangen, 1 At. Cl und nur ½ At. O, oder 2 At. Cu brauchen 2 Cl und nur 1 O, daher sind sich Cl und O nicht mehr *äquivalent.*

3. Nach GERHARDTS Bezeichnungsweise werden die Formeln weniger einfach: Fe^2O^3 wird zu Fe^4O^3; Fe^3O^4 zu Fe^6O^4; Cr^2O^3 zu Cr^4O^3; CrO^3 zu Cr^2O^3; CrO^2Cl zu $Cr^2O^2Cl^2$; letztere Verbindung (die sich [nach Handbuch] als Chromsäure betrachten lässt, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 1 Chlor vertreten ist, oder auch als eine Verbindung von 2 At. Chromsäure mit 1 At. Dreifachchlorchrom) ist doch offenbar der Chromsäure ganz analog; auch hält sie nach der Bezeichnung des Handbuchs: CrO^3 und CrO^2Cl dieselbe Zahl von Atomen; dagegen ist bei GERHARDTS Bezeichnung: (Cr^2O^3 und $Cr^2O^2Cl^2$) die Atomzahl das eine mal 5, das andere mal 6, womit die Analogie aufhört.

Aehnliches kommt auch bei den organischen Verbindungen vor; so macht GERHARDT selbst darauf aufmerksam, dass Weingeist und Essigsäure nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise dieselbe Zahl von Atomen halten: $C^4H^6O^2$ und $C^4H^4O^4$, aber nach seiner Bezeichnungsweise eine verschiedene, nämlich C^2H^6O und $C^2H^4O^2$, also im Weingeist 9 Atome, in der Essigsäure bloss 8, dass sie also nicht demselben Typus angehören. Wenn man dieses auch zugeben will, so stehen sie sich doch zu nahe, als dass in ihnen eine verschieden grosse Atomzahl anzunehmen wäre.

4. Dass bei den meisten Zersetzungen organischer Verbindungen, bei welchen Wasser oder Kohlensäure frei wird, diese nicht zu 1, 3, 5 oder 7 At. (Handb.) auftreten, sondern zu 2, 4 oder 6 At., beweist noch nicht, dass man aus 2 At. Wasser oder Kohlensäure 1 At. machen, oder ihr Atomgewicht verdoppeln muss, sondern diese Erscheinung ist bloss eine nothwendige Folge der oben entwickelten Regel, nach welcher die meisten organischen Verbindungen eine paare Zahl Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff halten. Wenn nun eine organische Verbindung bei ihrer Zersetzung Kohlensäure und eine neue organische Verbindung liefert, die dann auch wieder eine paare Zahl Kohlenstoffatome zu enthalten hat, so muss sich dabei eine paare Zahl von Kohlensäureatomen erzeugen u. s. w. So wie man endlich genöthigt ist, das Atomgewicht mancher Verbindungen zu verdoppeln, um ihnen eine paare Zahl von Kohlenstoffatomen u. s. w. beilegen zu können, so ist auch diese Verdopplung nöthig, um den Satz allgemeiner gültig zu machen, dass bei jeder Zersetzung paare Zahlen von Kohlensäure u. s. w. erzeugt werden.

d. Vermuthungen über die gegenseitige Stellung der Elementaratome im zusammengesetzten Atom einer organischen Verbindung, bei Annahme der Kerntheorie, von GM.

Die rohe chemische Formel des schwefelsauren Kalis ist KSO^4; die rationelle ist, wenn man es als schwefelsaures Kali betrachtet, $= KO,SO^3$; wenn man es als Sulfan-Kalium betrachtet, $= K,SO^4$, und wenn man es als oxydirtes Schwefelkalium betrachtet, $= KS,O^4$. Welche dieser 3 rationellen Formeln aber auch die richtige sein möge, so gibt sie bei der Art, wie man genöthigt ist, die Formel zu schreiben, noch keinen vollständigen Begriff von der Art, wie die Atome zusammengefügt sind. Die 3 Stoffe in der Formel liegen in einer Linie neben einander, z. B. KO,SOOO; aber in der Natur sind sie ohne Zweifel zu einem Körper verbunden, denn ihre wechselseitige Affinität erheischt eine möglichst vielfältige Annäherung der heterogenen Atome. Die Chemiker huldigen fast allgemein der Atomtheorie; sie bestimmen das relative Gewicht der Atome, ihre relative Entfernung von einander, oder den relativen Raum, welchen jedes Atom der verbundenen Stoffe mit Inbegriff der dasselbe umgebenden Wärmehülle einnimmt; man stellt Vermuthungen auf über die Form der Atome u. s. w. Warum sollte man nicht auch über die gegenseitige Stellung der Atome in einer Verbindung Vermuthungen aufstellen?

Es lässt sich annehmen, dass sich die heterogenen Atome in der Verbindung so weit nähern, als es einerseits ihre wechselseitige Anziehung, Affinität, verlangt, und es andererseits die Elasticität der sie umgebenden Wärmehülle erlaubt, und dass sie diejenige Stellung gegen einander einnehmen, bei welcher die Annäherung der heterogenen Atome möglichst gross und vielfältig ist. 2 Atome, wie HO, können sich bloss in einer Linie zusammenlagern. Eben so 2 At. des einen Stoffes mit 1 At. des andern, wie MnO^2; hier liegt Mn in der Mitte, und rechts und links 1 At. O. Bei 1 At. des einen Stoffes auf 3 At. des andern, wie SO^3, möchte sich ein ebenes Dreieck bilden, in dessen Mitte das Schwefelatom. Bei 1 At. auf 4 At., z. B. NO^4, bildet sich vielleicht ein Tetraeder, N in der Mitte, die 4 O die 4 Ecken des Tetraeders bildend. Bei 1 At. auf 5 At., z. B. PO^5, P in der Mitte, 1 O darüber, 1 O darunter, 3 O horizontal um P herum.

Wenn sich nun solche Verbindungen der ersten Ordnung miteinander ver-

einigen, z. B. zu Salzen, so ist zu vermuthen, dass in vielen Fällen die Lage der Atome der Elemente nicht mehr dieselbe bleibt, sondern sich so weit ändert, dass das Bestreben der heterogenen Atome, sich wechselseitig möglichst zu nähern, die vollständigste Befriedigung erhält. — So entsteht bei der Verbindung von KO mit SO^2 wahrscheinlich ein zusammengesetztes Atom, in welchem S auf K gesetzt ist (oder umgekehrt), und um die Vereinigungsstelle von S und K herum horizontal die 3 At. O. Eben so bei KO,SO^3, nur dass hier 4 At. O als Quadrat um die Verbindungsstelle von KS gelagert sind, so dass eine doppelt vierseitige Pyramide entsteht *). Das Bestreben der heterogenen Atome, sich wechselseitig möglichst zu nähern, bewirkt, dass die zusammengesetzten Atome eine möglichst einfache Gestalt erhalten. Dass die Krystalle des schwefelsauren Kalis ungeachtet dieser Gestalt einer doppelt vierseitigen Pyramide nicht dem quadratischen, sondern dem 2- und 2-gliedrigen System angehören, rührt vielleicht daher, dass der Schwefel eine viel grössere Atomzahl hat, als das Kalium (I, 56), also ein viel kleineres spec. Volum oder sogenanntes Atomvolum (I, 58), wodurch die Spitzen der beiden Pyramiden verschieden ausfallen.

Durch diese Annahme der Zusammenfügung der Atome im schwefelsauren Kali möchte der Streit über die Frage gelöst sein, ob das schwefelsaure Kali KO,SO^3, oder K,SO^4, oder KS,O^4 ist. Nach obiger Annahme ist es keines von allen dreien, sondern etwa KO^4S; die Atome sind so vereinigt, dass sich nicht mehr sagen lässt, welches Sauerstoffatom dem K angehört, noch weniger, dass die 4 O bloss dem S und nicht auch dem K angehören; am ersten wäre hiernach die dritte Ansicht zulässig; aber wahrscheinlich sind sich K und S für sich im Schwefelkalium mehr genähert, als im schwefelsauren Kali, bei welchem sich zwischen beiden Atomen die umgebenden 4 O-Atome bis zu einem gewissen Puncte eindrängen. So lange übrigens die hier vorgelegte Hypothese noch gar nicht geprüft ist, was besonders mittelst Vergleichung der Krystallformen der Salze mit der angenommenen Form ihrer Atome zu bewerkstelligen sein möchte, ist vor der Hand von obigen 3 Formeln der ersten, nämlich KO,SO^3 der Vorzug zu geben, da sie von jeher gebräuchlich ist, und die übrigen mehr Nachtheile als Vortheile bieten. — Das Vitriolöl wäre nach obiger Annahme auf dieselbe Weise zusammengefügt, nur dass das K durch H ersetzt ist, u. s. w.

Vielleicht führt diese Betrachtungsweise auf die Erklärung der 3 isomeren Zustände der Phosphorsäure. Je mehr Atome Basis (worunter auch Wasser zu verstehen ist) zu derselben treten, deren Metall sich dem Phosphor zu nähern sucht, desto mehr werden die den Phosphor umgebenden Sauerstoffatome auf die Seite gedrängt, und genöthigt, andere Stellungen gegen den Phosphor und das Metall anzunehmen; entzieht man der mit 3 At. Basis verbundenen Phosphorsäure 1 und dann noch 1 At. Basis, so kehrt der O nach und nach wieder in die Lage zurück, aus welcher er durch die Einwirkung der Basis verdrängt war, und es bedarf dann der durch Wärme oder Zeit unterstützten Wirkung von 2 oder 3 At. Basis, um die 1-basische Säure wieder in die 2- und 3-basische überzuführen. $NaO,PO^5 = NaPO^6$ ist vielleicht geformt, wie KO,SO^3, nur dass sich auf dem Phosphoratom (dieses zu oberst gedacht) und unter dem Natriumatom (dieses zu unterst gedacht) noch 1 O befindet. — Bei $2\,NaO,PO^5$ haben wir vielleicht P in der Mitte, 1 Na über und 1 Na unter P; über dem obern Na und unter dem untern Na noch 1 O; und 5 O horizontal um den Phosphor herum. — Bei $3\,NaO,PO^5 = NaPO^8$: Ueber und unter das Phosphoratom 1 O; horizontal um das Phosphoratom im Dreieck 3 At. Na; und zwischen diesen 3 Na, ebenfalls horizontal 3 O nach oben zu und 3 O nach unten zu. — Möge die Stellung der Atome, wie sie hier vermuthungsweise angedeutet wurde, die richtige sein, oder nicht, immerhin werden die Atomistiker zugeben müssen, dass die Atome nicht, wie

*) Die Leser, welche sich diese Betrachtungen möglichst anschaulich machen wollen, werden ersucht, Kugeln von verschieden gefärbtem Wachs darzustellen, welche die Atome der verschiedenen Elemente vorstellen.

es die Formel ausdrückt, in einer Reihe aneinander gelagert sind, sondern sich vermöge ihrer Affinität möglichst nähern, und dadurch mehr oder weniger reguläre, meist körperliche Figuren hervorbringen; dass es von der grössten Wichtigkeit ist, diese Stellung, so weit es geht, mit einiger Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, sofern hierdurch vielleicht mehr Licht über Krystallform, Isomerie und andere Verhältnisse gewonnen werden würde, und sofern nur hierdurch eine richtige Ansicht von der Constitution der organischen Verbindungen begründet, und so mancher Streit über die richtige Abfassung der rationellen Formeln entschieden werden kann.

Wenden wir diese durch Beispiele aus der unorganischen Chemie erläuterten Grundsätze auf die organischen Verbindungen an, und setzen wir mit Laurent fest, dass diese zerfallen in organische Kerne und in Verbindungen dieser Kerne mit ausserhalb denselben angelagerten Stoffen, so ergibt sich in Bezug auf die Kerne, dass auch in ihnen die Kohlenstoffatome mit den übrigen, den Kern ausmachenden, Atomen auf eine solche Weise zusammengefügt sein müssen, dass sich die heterogenen Atome möglichst vielfach annähern, woraus wieder eine bestimmte Figur hervorgehen muss, wie auch schon Laurent in einem Gleichnisse (IV, 14) aussprach.

Der Kern: Aethen (ölbildendes Gas) = C^4H^4 diene als Beispiel. Er hat vielleicht die Gestalt des Würfels, von welchem 4 Ecken aus C-Atomen und die 4 diametral entgegengesetzten aus H-Atomen bestehen. Bei den abgeleiteten Kernen sind 1 bis 4 At. H durch andere Elemente ersetzt. Zur Aethenreihe gehören unter vielen andern Verbindungen auch Aldehyd, Weingeist und Essigsäure, deren rohe Formel ist: $C^4H^6O^2$, $C^4H^4O^2$ und $C^4H^4O^4$. In diesen 3 Verbindungen kann man mit Wahrscheinlichkeit den abgeleiteten Kern = C^4H^3O annehmen, so dass eine Ecke des Würfels aus O besteht. Diese aus einem O-Atom bestehende Würfelecke lässt sich als *O-Pol* bezeichnen, und die diametral entgegengesetzte, aus C bestehende, als *C-Pol.* Die rationelle Formel des Weingeistes wäre dann = C^4H^3O,H^3O, d. h. an dem abgeleiteten Kern C^4H^3O haben sich ausserhalb noch 3 H und 1 O angelagert. Die 3 H haben sich vermöge ihrer besonders grossen Affinität zum O auf die 3 Würfelflächen gesetzt, deren eine Ecke das O-Atom bildet, und das äussere O-Atom hat sich auf das dem O-Atom des Kerns diametral entgegengesetzte C-Atom, den Kohlenstoffpol, gesetzt, weil es nach dieser Stelle vermöge der vereinten Wirkung der C- und H-Atome am stärksten angezogen werden muss.

Die rationelle Formel des Aldehyds würde hiernach sein = C^4H^3O,HO; das H-Atom ist auf das O-Atom des Kerns befestigt, und das O-Atom auf den C-Pol. Das HO ausserhalb des Kerns ist hiernach keineswegs = Aq; denn H und O befinden sich auf den entgegengesetzten Polen des Würfels; daher würde die Formel O,C^4H^3O,H bei Aldehyd und O,C^4H^3O,H^3 bei Weingeist die Stellung der Atome richtiger ausdrücken, und sie wird vielleicht einmal vorgezogen werden, wenn es gelungen sein wird, das Kernatom von den Aussenatomen mit grösserer Sicherheit zu unterscheiden.

Die Essigsäure, $C^4H^4O^4$, wäre zu betrachten als C^4H^3O,HO^3, oder präciser als O^3,C^4H^3O,H. Es lagern sich 3 O auf die 3 Würfelflächen, die bloss aus C- und H-Atomen bestehen, und 1 H auf das O-Atom des Kerns. Es entsteht hier dieselbe Figur, wie beim Weingeist.

Der Aether = C^4H^5O ist vielleicht C^4H^3O,HH; von diesen 2 H befindet sich das eine am O-Pol, das andere am C-Pol.

Mittelst dieser Formeln lassen sich viele Umwandlungen in der Aethenreihe am genügendsten erklären, wovon hier einige Beispiele folgen: 1. Weingeist wird durch Einwirkung von 2 O in Aldehyd und 2 HO, und dieses Aldehyd wird durch weitere 2 O in Essigsäure verwandelt; die 2 ersten At. O bilden mit 2 H von den 3 Aussen-Atomen 2 HO; das dritte dieser Aussen-Atome H begibt sich von der einen Würfelfläche auf das O-Atom des Kerns, und so ist das Aldehyd gebildet. Treten dann noch 2 O weiter hinzu, so lagern sie sich an 2 bloss aus C und H bestehende Würfelflächen des Kerns, und das auf dem C-Pol befestigte O-Atom begibt sich auf die dritte Würfelfläche, womit die Essigsäure gebildet ist.

2. Die Essigsäure, $C^4H^4O^4$, mit Kali neutralisirt, abgedampft, und gut getrocknet, liefert eine Verbindung, welche man mit Laurent als C^4H^3K,O^4, oder nach der Binärtheorie als $KO,C^4H^3O^3$ (d. h. als Verbindung von Kali mit hypothetisch trockner Essigsäure) bezeichnen kann. Diese Verbindung wäre nach meiner Ansicht $= C^4H^3O,KO^3$, oder $= O^3,C^4H^3O,K$; d. h. das Aussen-Atom H wird unter Wasserbildung durch 1 K vertreten, während nach Laurents neuerer Ansicht sich alle H-Atome im Kerne befinden, und das K statt eines H-Atoms in den Kern tritt (C^4H^3K,O^4). — Dampft man das $C^4H^3KO^4$ mit frischer Kalilösung wieder zur Trockne ab, so wird kein Wasser mehr gebildet oder eliminirt; das Kali, welches auf 1 At. Essigsäure mehr als 1 At. beträgt, bleibt völlig unverändert. Warum ist nun das Kalium im Stande, bloss 1 At. H zu vertreten und nicht die übrigen 3? Hierfür gibt die Formel der Essigsäure C^4H^3O,HO^3 die Aufklärung. Bloss das eine, ausserhalb des Kerns befindliche H-Atom ist durch Metalle vertretbar, nicht die 3 Kernatome. — Wie mit Kali, so mit den übrigen aus 1 O und 1 Metall bestehenden Metalloxyden, und wie mit Essigsäure, so mit den übrigen ausgemachteren 1-basischen Säuren.

3. Ein umgekehrtes Verhältniss zeigt sich bei der Einwirkung des Chlors auf Essigsäure. 6 Atome desselben bilden nämlich unter gewissen Umständen mit $C^4H^4O^4$ 3 At. HCl und Chloressigsäure $= C^4HCl^3O^4$, indem 3 Chlor an die Stelle der 3 in HCl verwandelten H-Atome treten; auf diese Chloressigsäure wirken neue Mengen von Chlor nicht weiter ein. Hierbei ist offenbar dasjenige At. H übrig geblieben, welches durch Metall ersetzt werden kann, denn die Chloressigsäure, mit Kali neutralisirt und abgedampft, liefert unter Entwicklung von 1 At. HO: $C^4Cl^3KO^4$. Hiernach ist die Chloressigsäure C^4Cl^3O,HO^3 und das chloressigsaure Kali C^4Cl^3O,KO^3.

Dieses verschiedene Verhalten des einen H-Atoms und der 3 andern erklärt sich aus der verschiedenen Stellung derselben. Das eine Aussen-Atom, welches durch Metalle vertretbar ist, berührt bloss das O-Atom des Kerns. Indem es sich mit dem O des Metalloxyds zu Wasser vereinigt, und als Wasser entweicht, befestigt sich das Metall an das O-Atom des Kerns.

Es kommt übrigens bei der grossen Nähe, in welcher sich die einfachen Atome einer organischen Verbindung befinden, wahrscheinlich nicht bloss die Affinität zweier zunächst liegenden Atome in Betracht, sondern zugleich, nur in geringerem Grade, die der entfernt liegenden, und daher im vorliegenden Falle nicht bloss die Affinität des O-Atoms im Kern zum Wasserstoff einerseits und zum Metall andrerseits, sondern zugleich die der entfernter liegenden Atome C und H des Kerns und der 3 O-Atome ausserhalb desselben.

In allen Fällen, in welchen ein Metalloxyd unter Wasserausscheidung mit der Essigsäure die Verbindung $C^4H^3MO^4$ bildet, können wir uns denken, dass hier die Affinität von H zum O des Metalloxyds *plus* der Affinität, welche die Verbindung C^4H^3O,O^3 (d. h. Essigsäure, *minus* dem Aussen-Atom H) mittelst der Kernecke des Sauerstoffs auf das Metall äussert, *plus* der Anziehung der Wärme zum HO, um damit Dampf zu bilden (falls Erhitzung nöthig ist), grösser ist, als die Affinität des Metalls zum Sauerstoff *plus* der genannten Affinität von C^4H^3O,O^3 zum H. So auch bei andern Säuren. Nicht jede Säure zeigt mit jedem Metalloxyd diese Wasserausscheidung, oft selbst nicht in starker Hitze. — Die Metalloxyde scheinen deshalb nicht auf die 3 H-Atome des Kerns zu wirken, weil diese vorzüglich mit Kohlenstoffatomen umgeben sind, welche gegen Metalle wahrscheinlich viel geringere Affinität haben, als gegen Wasserstoff.

Dagegen wirkt das Chlor nicht auf das ausserhalb des Kerns befindliche Atom H, weil das zunächst liegende O-Atom sehr grosse Affinität gegen den H und sehr geringe gegen das Chlor hat; oder genauer: die Affinität von C^4H^3O,O^3, wie sie am O-Pol des Kerns wirkt, zu H ist grösser, als dieselbe Anziehung zu 1 Cl + der Affinität von einem andern At. Cl zum H. Dagegen haben wir die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff, dem chemischen Verhalten der Chlorkohlenstoffe nach zu urtheilen, als ziemlich gross anzunehmen; es kann also die Affinität von 3 At. Cl zu 3 H des Kerns *plus* der Affinität von

3 andern At. Cl zu den C-Atomen des Kerns die Affinität von 3 H zu diesen überwinden.

4. Wenn Chlor den Weingeist, C^4H^3O,H^3O, in Chloral, $C^4HCl^3O^2 = C^4Cl^3O,HO$ verwandelt, so entziehen zuerst 2 Chlor 2 H ausserhalb des Kerns und lassen Aldehyd $= C^4H^3O,HO$ (indem hiebei das dritte Aussen-Atom H von der Würfelfläche auf das O-Atom des Kerns übergeht, so wird es gegen die entziehende Wirkung des Chlors geschützt); hierauf entziehen 3 weitere Cl die 3 H des Kerns, und noch 3 andere Cl treten an dessen Stelle in den Kern; so erhält man Chloral $= C^4HCl^3O^2 = C^4Cl^3O,HO$, in welchem also, wie in der Chloressigsäure, der abgeleitete Kern C^4H^3O in den abgeleiteten Kern C^4Cl^3O umgewandelt ist. Schon LIEBIG (*Ann. Pharm.* 19, 274) schreibt das Aldehyd und Chloral: C^4H^3O,HO und C^4Cl^3O,HO, nur dass er HO als gebildetes Wasser betrachtet, während hier angenommen wird, dass sich das H des HO am O-Pole und das O am C-Pole des Kerns befindet.

5. Weingeist, mit überschüssigem Vitriolöl erhitzt, zerfällt in 2 HO und in ölerzeugendes Gas $= C^4H^4$. Hierbei bewirkt die prädisponirende Affinität der Schwefelsäure zum Wasser, dass sich das O-Atom im Kern und das O-Atom ausserhalb mit 2 H ausserhalb zu Wasser vereinigt, während das dritte Aussen-Atom H an die Stelle des einen O-Atoms in den Kern tritt, und somit den Stammkern herstellt. $C^4H^3O,H^3O = C^4H^4 + 2HO$. Bei weniger Vitriolöl entsteht Aether und nur 1 At. Wasser $= (C^4H^3O,H^2) + HO$. Hier ist also bloss 1 O und 1 H ausserhalb des Kerns zu Wasser zusammengetreten, und es sind 2 H ausserhalb des Kerns geblieben.

6. Wirkt auf diesen Aether $= C^4H^3O,HH$, Chlor ein, so entstehen nach einander die Verbindungen C^4H^3O,HCl (der H an den O-Pol, das Cl an den C-Pol gelagert); dann C^4H^3O,Cl^2 (dass hier das am O-Pol befindliche Aussen-Atom H durch Cl entzogen wird, dagegen bei der Essigsäure nicht, erklärt sich vielleicht daraus, dass an letzterer 3 O-Atome liegen, welche die Anziehung des C und H im Kern zum Cl, welches sich an den O-Pol zu setzen hat, schwächen); zuletzt entsteht C^4Cl^3O,Cl^2, indem auch die 3 H im Kern durch Cl ersetzt werden.

7. Concentrirte Salzsäure, mit Weingeist erhitzt, bildet unter Abscheidung von 2 HO die Salznaphtha $= C^4H^5Cl$. Oder: $C^4H^3O,H^3O + HCl = C^4H^3Cl,HH + 2HO$. Es hat sich hierbei das äussere Atom O mit einem äussern At. H und das Kernatom O mit dem H der Salzsäure zu 2 HO vereinigt, und das Cl ist an die Stelle des Kernatoms O getreten.

8. Betrachten wir endlich einen der verwickeltsten Fälle, die Bildung einer Naphtha: Weingeist bildet mit Essigsäure 2 At. Wasser und 1 At. Essignaphtha, und zwar nach rohen Formeln: $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^8H^8O^4 + 2HO$. Hier ist anzunehmen, dass sich zuerst der Kohlenstoffpol des Weingeists dem Sauerstoffpol der Essigsäure nähert, damit ersterer das daranf befindliche äussere O-Atom an das äussere H-Atom auf dem O-Pol der Essigsäure abtrete; hierauf müssen sich Weingeist und Essigsäure, eine ihrer Würfelkanten gegen einander gerichtet, so drehen, dass sich C-Pol von Weingeist und O-Pol von Essigsäure von einander entfernen, und dagegen O-Pol von Weingeist und C-Pol von Essigsäure einander nähern. Hierbei stösst eines der 3 äusseren H-Atome, welche den O-Pol des Weingeists umgeben, auf eines der 3 äusseren O-Atome, welche den Kohlenstoffpol der Essigsäure umgeben; diese vereinigen sich zu einem zweiten Atom Wasser und treten aus, und es lagert sich nun die hierdurch entblösste Würfelfläche des Weingeists an die gleichfalls entblösste Würfelfläche der Essigsäure, und so ist 1 At. Essignaphtha gebildet. Dieses hat hiernach, da es durch Aufeinandersetzung von 2 Würfeln entstanden ist, die Form einer quadratischen Säule; bei 2 entgegengesetzten Seitenkanten dieser Säule folgen sich, wenn wir uns die Essigsäure oben denken: CHCH; bei der dritten: OCHC; bei der vierten: HCOC; aber an dieser Kante befinden sich noch 2 äussere O-Atome oben, zur Essigsäure gehörig, und 2 äussere H-Atome unten, zum Weingeist gehörig, so dass die Kante folgendes Ansehen erhält: $H{}^{O}_{O}CO{}^{H}_{H}C$ (was hier links steht, ist bei

der Säule als oben gedacht). Die Formel ist also: $C^4H^3O,H^3O + C^4H^3O,HO^3 = 2HO + (C^4H^3O,H^2 + C^4H^3O,O^2)$. Die Essignaphtha hält also einen Weingeist-Rest $= C^4H^3O,H^2$, verbunden mit einem Essigsäure-Rest $= C^4H^3O,O^2$. Kurz der Weingeist hat bei einer Naphthabildung 1 HO verloren, und die Essigsäure auch; aber so, dass sich hierbei 1 O des Weingeists mit 1 H der Essigsäure und 1 H des Weingeists mit 1 O der Essigsäure zu 2 Aq verbunden hat. Wiewohl dieser Weingeist-Rest dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Aether, so ist er dennoch kein Aether. Beim Weingeist-Rest in der Naphtha befinden sich die 2 äusseren H-Atome auf 2 Würfelflächen am C-Pol; beim Aether sitzt das eine At. H auf dem O-Pol, das andere mitten auf dem C-Pol. Diese Essignaphtha bildet mit wässrigem Kali wieder Weingeist und essigsaures Kali; hierbei kann man annehmen, dass vom KO das K aussen an den Essigsäure-Rest tritt, und diesen in C^4H^3O,KO^2 verwandelt, und das O an den C-Pol des Weingeist-Restes, der dadurch zu C^4H^3O,H^2O wird; dass ferner diese 2 Producte, die nicht für sich bestehen, noch 1 HO zersetzen, von welchem das O zur vollständigen Bildung des essigsauren Kalis, C^4H^3O,KO^3 verbraucht wird, und das H zu der des Weingeists, C^4H^3O,H^3O.

9. Die bei 100° getrocknete Oxalsäure ist $= C^2HO^4$; so gedacht ist sie 1-basisch, sie gibt mit 1 PbO: C^2PbO^4 und 1 Aq. Man kann sie aber auch als 2-basisch betrachten, wofür mehrere Gründe sprechen, und demgemäss ihr Atomgewicht verdoppeln. Ihre rohe Formel ist dann: $C^4H^2O^8$. Nach letzterer Ansicht gehört sie ebenfalls in die Aethen-Reihe, nur dass ihr abgeleiteter Kern bloss aus C und O besteht. Sie ist zu betrachten als C^4O^4,H^2O^4; die 4 C sind mit den 4 O zu einem Würfel vereinigt; auf 2 entgegengesetzten Flächen dieses Kerns befinden sich vielleicht die 2 H und auf den 4 übrigen die 4 O. Tritt hierzu 1 NaO, so wird der H der einen Würfelfläche unter Wasserbildung durch 1 Na ausgetauscht, und es entsteht das saure Salz, welches nach starkem Trocknen nach der Binärtheorie $= NaO,C^2O^3 + HO,C^2O^3$, oder $= NaO,HO,C^4O^6$, nach Laurent $= C^4HNaO^2,O^6$ ist, und zufolge der hier entwickelten Ansicht $C^4O^4,HNaO^4$ geschrieben werden müsste. Treten 2 NaO zur Oxalsäure, so werden beide auf den entgegengesetzten Würfelflächen sitzende Atome H durch Na ausgetauscht, und es entsteht das neutrale Salz, nach der Binärtheorie NaO,C^2O^3 oder $2NaO,C^4O^6$; nach Laurent $C^4Na^2O^2,O^6$; hier $= C^4O^4,Na^2O^4$. — Die Oxalsäure bildet mit 2 At. Weingeist die Kleenaphtha und 4 At. HO: $2(C^4H^3O,H^3O) + C^4O^4,H^2O^4 = 4HO + [2(C^4H^3O,H^2) + C^4O^4,O^2]$. Der Vorgang ist wie bei der Essignaphthabildung zu deuten: 1 At. Weingeist tritt das H-Atom, was sich auf seinem C-Pol befindet, an das H-Atom auf einer der Würfelflächen der Oxalsäure ab; hierauf, unter Drehung des Kerns, 1 H-Atom von den 3 um den O-Pol des Würfels befindlichen an 1 O-Atom auf einer zweiten Würfelfläche der Oxalsäure, und es lagert sich die Würfelfläche der Oxalsäure, die den H verloren hat, an eine Würfelfläche des Weingeists; eben so mit einem zweiten Atom Weingeist. So bildet sich eine aus 3 Würfeln zusammengesetzte quadratische Säule, so dass der Oxalsäure-Würfel in die Mitte kommt; an jedem der 2 Weingeist-Reste befinden sich 2 Aussen-Atome H, und am Oxalsäure-Rest ($= C^4O^4,O^2$) 2 Aussen-Atome O.

Zu Laurents Reihe des Palen's $= C^2H^2$ gehören unter andern: Sumpfgas $= C^2H^4$; Holzäther $= C^2H^3O$; Holzgeist $= C^2H^4O^2$; Ameisensäure $= C^2H^2O^4$. Hier wäre anzunehmen, das Palen bestehe aus einer quadratischen Tafel, deren 4 Ecken abwechselnd von einem C- und einem H-Atom gebildet sind; im Sumpfgas treten noch 2 H ausserhalb des Kerns hinzu, $= C^2H^2,H^2$; von diesen 2 H setzt sich das eine auf die obere, das andere auf die untere Fläche der quadratischen Tafel; stellt man diese so auf, dass das eine C-Atom oben, das andere unten steht, so zeigen sich die 4 H um die Berührungsstelle der 2 C horizontal herum gelagert, so dass ein Oktaeder entsteht. Der Holzäther, C^2HO,H^2, hat als abgeleiteten Kern eine aus 2 C-Atomen, 1 H-Atom und 1 dem H-Atom entgegengesetzten O-Atom gebildete quadratische Tafel, welche in der Mitte ihrer oberen und unteren Fläche noch 1 At. H hält; also derselbe Bau, wie bei Sumpfgas. Der Holzgeist $= C^2HO,H^3O$ ist $=$ Holzäther, nur dass sich noch an das H-Atom des Kerns 1 O-Atom und an das O-Atom des Kerns 1 H-Atom gelagert hat. Die Ameisensäure ist C^2HO,HO^3;

also derselbe abgeleitete Kern C^2HO; es hat sich oben und unten auf die Mitte der quadratischen Tafel ein O-Atom gesetzt, ausserdem 1 O-Atom an das H-Atom des Kerns und 1 H-Atom an das O-Atom des Kerns. Sonach haben Holzgeist und Ameisensäure genau denselben Bau, im Aeussern einem spitzen Quadratoktaeder entsprechend, nur dass die quadratische Basis desselben bei Holzgeist aus 2 C und 2 H besteht, und bei Ameisensäure aus 2 C und 2 O; — wie auch (IV, 29) ein Weingeist-Atom denselben Bau hat, wie ein Essigsäure-Atom. Geht die Ameisensäure $= C^2HO,HO^3$ mit PbO in HO und ameisensaures Bleioxyd $= C^2HO,PbO^3$ über, so tritt hierbei an die Stelle des H-Atoms, welches auf dem O-Atom des Kerns sitzt, 1 Pb-Atom.

Diese, aus der Aethen-Reihe und Palen-Reihe entnommenen Beispiele mögen vor der Hand genügen, um von der Ansicht, welche ich über die Constitution der organischen Verbindungen hege, einen allgemeinen Begriff zu geben. Sie ist, bis auf einzelne Abweichungen, im Wesentlichen die LAURENT'sche Kerntheorie, und als eine weitere Ausführung und Begründung derselben durch die Forschung nach der wechselseitigen Stellung der Elementaratome anzusehen. Wenn auch die Ergebnisse dieser Forschung mangelhaft oder unrichtig sein mögen, so bleibt es meine Ueberzeugung, dass alle Theorien über die Constitution der organischen Verbindungen und alle Streitigkeiten über diese oder jene Fassung der rationellen Formeln, wenn sie nicht durch eine plausible Aufbauung des zusammengesetzten Atoms unterstützt werden, zur Förderung einer richtigen Ansicht wenig beitragen werden. Ich erinnere an den Streit über die Constitution des Aethers und Weingeists zwischen DUMAS und BOULLAY einerseits und BERZELIUS und LIEBIG andererseits. Nach Ersteren ist Aether eine Verbindung von Aetherin mit 1 Wasser $= C^4H^4$,Aq und Weingeist $= C^4H^4$,2Aq; nach Letzteren gibt das hypothetische Aethyl $= C^4H^5$ mit O das Aethyloxyd = Aether; und dieser bildet dann mit 1 Wasser das Aethyloxydhydrat = Weingeist $= C^4H^5,O + Aq$. Vergleicht man hiermit die (IV, 29) gegebene Erklärung, so wird es wahrscheinlich, dass keine dieser beiden Ansichten die richtige ist. Jedenfalls darf man im Aether, und selbst im Weingeist kein gebildetes Wasser annehmen; sie sind keine Hydrate. Sie würden dieses gebildete Wasser doch wohl an gebrannten Kalk oder Baryt abtreten, was aber nicht der Fall ist. Auch bildet Aether bei seiner Lösung in Wasser keineswegs Weingeist. Andererseits ist das Aethyl eine fingirte Verbindung, welche gleich einem Metall mit Sauerstoff ein Oxyd, mit Chlor eine Art Chlormetall bilden soll. So wird die Salznaphtha $= C^4H^5Cl$ ($= C^4H^3Cl,H^2$ GM.) als Chloräthyl betrachtet; aber sie fällt nicht die Silberlösung, u. s. w.

II. *Bildung der organischen Verbindungen.*

Es ist zu unterscheiden die Bildung derselben aus unorganischen Materialien und die Bildung aus einer gegebenen andern organischen Verbindung.

1. Bildung organischer Verbindungen aus unorganischen Materialien.

Diese Bildung geht vorzüglich in den lebenden Pflanzen vor sich. Sie erzeugen den grössten Theil der organischen Verbindungen, aus denen sie bestehen, aus ihnen dargebotenen unorganischen Verbindungen, vorzüglich aus Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. In ihren grünen Theilen geht beim Einwirken des Lichts eine Zersetzung der Kohlensäure und zum Theil auch des Wassers vor sich; und unter Entwicklung eines Theils oder allen Sauerstoffs in Gasgestalt vereinigt sich das Bleibende zu einer organischen Verbindung.

So kann man sich denken, dass zur Bildung von Oxalsäure, dieselbe $= C^4H^2O^8$ genommen, 4 At. CO^2 und 2 HO beitragen; $4CO^2 + 2HO = C^4H^2O^{10}$;

entwickeln sich hieraus 2 O, so bleiben $C^4H^2O^8$ = Oxalsäure. Zu der Bildung des gemeinen Zuckers, diesen = $C^{24}H^{22}O^{22}$ gesetzt, sind 24 CO^2 und 22 HO erforderlich; entwickeln die 24 CO^2 alle 48 O, so bleiben 24 C, welche auf eine nicht weiter erklärte Weise mit den 22 H und O von 22 HO zu Zucker zusammentreten. — In noch andern Fällen scheint sich ausser dem O der Kohlensäure auch der O des Wassers zu entwickeln. So liefern 20 CO^2 mit 16 HO, wenn sie allen O verlieren, 20 C und 16 H, welche sich zu Terpenthinöl vereinigen können. — Um ein Beispiel zu geben, wie die Bildungsweise eines Stickstoff-haltenden Körpers in den Pflanzen gedacht werden kann, werde das Protein mit MULDER zu $C^{40}H^{31}N^5O^{12}$ angenommen. Zu seiner Bildung sind dann 40 CO^2, 16 HO und 5 Ammoniak nöthig; hieraus haben sich 84 O zu entwickeln: $40CO^2 + 16HO + 5NH^3 - 84O = C^{40}H^{31}N^5O^{12}$.

Auch mannichfache Umwandlungen der einen chemischen Verbindung in eine andere u. s. w. gehen sowohl in lebenden Pflanzen, als in lebenden Thieren vor sich. Das Weitere hierüber s. in der chemischen Pflanzen- und Thier-Physiologie.

Die *Kunst* ist nur selten im Stande, aus unorganischen Materialien organische Verbindungen zu erzeugen, vermag aber aus gegebenen organischen Verbindungen viele andere hervorzubringen.

Zu den Fällen von künstlicher Erzeugung organischer Verbindungen aus unorganischen Materialien gehören folgende:

1. Wiewohl die Salpetersäure gewöhnlich beim Verwesen Stickstoff-haltiger organischer Körper entsteht, und eben so das Ammoniak beim Verwesen oder bei der trocknen Destillation derselben, so lassen sich doch beide auch auf rein unorganische Weise erhalten: Ein Gemenge von 2 Maass Stickgas und 5 Maass Sauerstoffgas, Wochen lang über Wasser vom elektrischen Funken durchschlagen, liefert wässrige Salpetersäure (1, 800). Bei der Behandlung von Zinn mit wässriger Salpetersäure entsteht neben andern Producten auch salpetersaures Ammoniak (I, 828). Verwandelt man dieses in Salmiak, und erhitzt diesen, innig mit Reissblei und Kalk oder Bleioxyd gemengt, in einer Retorte, oder leitet man ein Gemenge von Ammoniakgas und Kohlenoxydgas durch eine glühende Röhre u. s. w., so geht *blausaures* Ammoniak über, und mit dieser Blausäure ist die erste organische Verbindung erhalten, welche sich dann in mehrere andere überführen lässt. Man kann z. B. aus diesem blausauren Ammoniak durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wässrige Blausäure = HC^2N darstellen, diese mit Quecksilberoxyd sättigen, zum Krystallisiren abdampfen und die erhaltenen Krystalle von Cyan-Quecksilber = Hg,C^2N für sich erhitzen, so entwickelt sich gasförmiges Cyan = C^2N. Leitet man dieses endlich in wässriges Ammoniak, von welchem es reichlich absorbirt wird, so liefert es neben andern Producten auch *Kleesäure* = $C^4H^2O^8$ und *Harnstoff* = $C^2H^4N^2O^2$. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit Kali zerfällt die wässrige Blausäure in Ammoniak und in *Ameisensäure* = $C^2H^2O^4$. Es lassen sich ausserdem aus der Blausäure auch Paracyan, Cyanursäure, Schwefelcyan, Mellon und viele andere organische Verbindungen gewinnen. s. das Weitere bei Cyan.

2. Der im Gusseisen enthaltene Kohlenstoff liefert bei verschiedenartigen Behandlungen des Gusseisens organische Verbindungen:

a. Beim Auflösen des Gusseisens in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelt sich ein widrig riechendes Wasserstoffgas, welches seinen Geruch dem beigemengten Dampfe eines flüchtigen Oels verdankt (III, 204, mitten). Es scheint sich ein Theil des aus dem Wasser freiwerdenden H's im *status nascens* mit dem aus dem Gusseisen freiwerdenden C zu diesem Oel zu vereinigen. Der Dampf desselben Oels scheint dem widrig brenzlich fettig riechenden Wasserstoffgas beigemengt gewesen zu sein, welches Kastner (*Kastn. Arch.* 2, 239) erhielt, als er Wasserdampf über (zuvor durch Glühen zwischen Eisenoxyd erweichte) im Flintenlaufe glühende gegossene Eisennägel hinwegleitete.

b. Bei diesem Auflösen des Gusseisens in Schwefelsäure oder Salzsäure bleibt ein Rückstand, welcher neben Graphit eine braune, in Kali lösliche moderartige Substanz enthält (III, 204 u. 205). Auch beim Auflösen des Gusseisens in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure bleibt eine ähnliche moderartige Materie (III, 204, oben). Ein Theil dieser Materie geht in die Lösung des Eisenoxyds über, fällt bei dessen Fällung durch Ammoniak mit dem Oxyd nieder, und lässt sich daraus durch kochendes Wasser oder wässriges Kali ausziehen. Berzelius (*Afhandlingar* 3, 128; auch *Scher. Ann.* 7, 224; ferner *Lehrb.* Aufl. 5. B. I, 739). — Es scheint sich bei dieser Moderbildung der sich beim Auflösen des Eisens ausscheidende C im *status nascens* mit H und O des Wassers zu vereinigen.

c. Löst man die Legirung von 1 Th. Platin und 100 Stahl (III, 768) in verdünnter Schwefelsäure, und kocht den unlöslichen Rückstand, welcher Platin, Eisen, Kohlenstoff und Wasserstoff hält, mit Salpetersäure, so bleibt ein nicht weiter darin löslicher schwarzer Körper; dieser gewaschen und getrocknet zeigt bei ungefähr 200° schwaches Verpuffen mit schwachem Lichte, und zersetzt sich bei allmälig steigender Hitze ohne Verpuffung. Bei der Auflösung desselben in Salpetersalzsäure erhält man sehr viel Platin und wenig Eisen. Faraday u. Stodart (*Ann. Chim. Phys.* 21, 72). Auch hier war ohne Zweifel eine organische Verbindung im Spiel, welche wohl Untersalpetersäure hielt. Gm.

3. Auch der im Schwefelkohlenstoff befindliche Kohlenstoff ist fähig, organische Verbindungen zu liefern.

a. Wenn man die von Berzelius u. Marcet entdeckte räthselhafte Verbindung $CSCl^2O^2$, welche beim Einwirken von Chlor und Wasser auf Schwefelkohlenstoff entsteht (I, 755), mit Barytwasser gelinde digerirt, so erhält man eine Lösung von BaCl und von einem Barytsalze $= BaO,C^2Cl^3S^2O^5 = C^2BaCl^3,S^2O^6$; $\big(2(CSCl^2O^2) + 2BaO = BaCl + C^2BaCl^3,2SO^3\big)$. Die Säure dieses Salzes hat für sich die Formel: $C^2HCl^3,2SO^3$. Diese lässt sich nun durch Mittel, welche Chlor entziehen, und dafür H an die Verbindung abtreten, wie durch Zink und durch den elektrischen Strom am —Pol, zuerst verwandeln in $C^2H^2Cl^2,2SO^3$, dann in $C^2H^3Cl,2SO^3$ und endlich in $C^2H^4,2SO^3$. Alle diese Säuren sind als gepaarte Säuren zu betrachten, welche auf

2 At. Schwefelsäure 1 At. Sumpfgas = C^2H^4 enthalten, worin der Wasserstoff zum Theil durch Chlor vertreten ist.

Nehmen wir nun diese mit Schwefelsäure verbundene Substanz C^2H^4 für organisch, so ist aus unorganischen Stoffen etwas Organisches gebildet, und es entsteht die Frage, wo diese Bildung beginnt. Ist schon der Schwefelkohlenstoff eine organische Verbindung = C^2S^4? Oder ist die Verbindung von BERZELIUS u. MARCET als $C^2Cl^4,2SO^2$, d. h. als eine Verbindung der schwefligen Säure mit einem organischen Chlorkohlenstoff zu betrachten? Oder fängt die organische Bildung erst mit jenen 4 Säuren an? Das Erste oder das Zweite ist das Wahrscheinlichste. Die eigenthümliche campherähnliche Natur des $CSCl^2O^2$ lässt vermuthen, dass diese Verbindung bereits eine organische ist. Aber auch für die organische Natur des Schwefelkohlenstoffs sprechen viele Gründe. Er zeigt ein auffallend geringeres spec. Gew., als das seiner Bestandtheile im Mittel (I, 69); es gibt kein Beispiel einer ähnlichen Ausdehnung einer unorganischen Verbindung. Auch zeigt er eine auffallend grosse Flüchtigkeit in Vergleich mit der seiner Bestandtheile. Endlich liefert er auch noch mehrere andere organische Verbindungen. s. unten *b* und *c*. Nimmt man aber den Schwefelkohlenstoff als organische Verbindung = C^2S^4, so fällt die Analogie weg, welche zwischen ihm und der Kohlensäure in den salzartigen Verbindungen statt findet. Kohlensaures Kali = KO,CO^2; Schwefelkohlenstoffschwefelkalium nicht mehr = KS,CS^2, sondern = $2KS,C^2S^4$ u. s. w. Die Hydrothiocarbonsäure, CHS^3 (I, 643) wäre dann die Säure dieses Kaliumsalzes = $C^2H^2S^6$. Diese Analogie wird nur dann wiederhergestellt, wenn man auch das Atomgewicht der Kohlensäure verdoppelt, und sie zu einer 2-basischen organischen Säure macht: Einfach kohlensaures Kali = $2KO,C^2O^4$; zweifach kohlensaures Kali = KO,HO,C^2O^4. Aber es fehlt der Kohlensäure die wahre Aehnlichkeit mit den organischen Säuren, welche für sich wenigstens so viele At. H halten, als sie bei der Salzbildung Metall aufnehmen; es gibt keine Säure $C^2H^2O^6$ oder $2HO,C^2O^4$, der Hydrothiocarbonsäure entsprechend. Wenn man endlich noch das Kohlenoxyd als C^2O^2 betrachtet, und das Phosgen als $C^2Cl^2O^2$, und auch in dem durch Weissglühhitze erzeugten Gusseisen (neben freiem Eisen) eine organische Verbindung von C und Fe annimmt, welche bei der Lösung desselben in Säuren ihr Eisen gegen H oder H und O austauscht, so könnte man alle Verbindungen des Kohlenstoffs für organische erklären, und dann etwa auch mit GERHARDT das Atomgewicht des Kohlenstoffs auf 12 setzen. — Weitere Forschungen müssen entscheiden, wie weit man hierin zu gehen hat.

b. Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf mit Chlorgas durch eine glühende Porcellanröhre, so entsteht Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff = CCl^2 [C^2Cl^4 GM.]; letzteres gereinigt, und für sich durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, liefert Chlorgas und ein Gemisch von CCl und C^2Cl^3 [C^4Cl^4 und C^4Cl^6, denn die Glühhitze kann Verbindungen, welche weniger Kohlenstoffatome halten, in Verbindungen mit mehr Kohlenstoffatomen verwandeln, GM]. Dieses CCl [C^4Cl^4], unter einer Schicht Wasser in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte dargeboten, verwandelt sich zwar grösstentheils in C^2Cl^3 [C^4Cl^6], aber ein Theil wird zu Chloressigsäure [$C^4HCl^3O^4$]. KOLBE (*Ann. Pharm.* 54, 147 u. 181). Diese Chloressigsäure lässt sich durch in Quecksilber gelöstes Kalium und durch Wasser in gewöhnliche Essigsäure = $C^4H^4O^4$ umwandeln. MELSENS (*N. Ann. Chim. Phys.* 10, 233). — Also Essigsäure aus Schwefelkohlenstoff erhalten. Diese kann dann wieder Aceton = $C^6H^6O^2$, Kakodyl und viele andere organische Verbindungen liefern.

c. Wässriges Ammoniak bildet mit Schwefelkohlenstoff ausser

hydrothiocarbonsaurem Ammoniak auch schwefelblausaures Ammoniak.

4. Bereitet man das Kalium durch Destillation von kohlensaurem Kali mit Kohle, so führt das sich entwickelnde Kohlenoxydgas einen gelbgrauen Nebel mit sich, der sich in der Ausleitungsröhre zu einer gelbgrauen Substanz verdichtet (II, 7). Diese Substanz in Wasser gelöst liefert eine rothgelbe Lösung, aus welcher sich *rhodizinsaures*, Gm., Heller, *krokonsaures*, Gm., und *kleesaures* Kali, Liebig (*Schw.* 47, 114; auch *Mag. Pharm.* 15, 141), Gm. (*Pogg.* 7, 525; auch *Mag. Pharm.* 15, 140) erhalten lässt. Ausserdem findet sich in der dunkelbraunen Mutterlauge dieser Salze eine grosse Menge eines Kalisalzes, dessen Säure *Humin*säure oder etwas Aehnliches ist, wenig *essigsaures* und *ameisensaures* Kali, und kleine Mengen von *Cyan*kalium, Gm. *Weinsaures* Kali, dessen Gegenwart Liebig angegeben hat, vermochte ich nicht aufzufinden. — Da nach Liebig das rhodizinsaure und krokonsaure Kali auch erhalten werden kann, wenn man Kohlenoxydgas über erhitztes Kalium leitet, so entstehen diese Säuren nicht unmittelbar aus der Kohle oder dem bei der Kaliumbereitung angewendeten Steinöl, sondern durch die Einwirkung des Kaliumdampfs bei einem schwächeren Hitzgrad auf das Kohlenoxydgas.

5. Holzkohle löst sich bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen ein braunes Extract lässt, in Wasser löslich, die Lösung des Thierleims fällend, daher *künstlicher Gerbstoff* genannt. Hatchett. Auch auf unorganischem Wege, durch Zersetzung des kohlensauren Natrons mittelst Phosphors in der Glühhitze, gewonnene Kohle zeigt dieses Verhalten. Gm.

Als Döbereiner (*Okens Isis* 1817 S. 576; ferner *Gilb.* 58, 210) durch in einem Flintenlaufe zum Glühen erhitzte Bäckerkohle Wasserdampf in reichlicher Menge leitete, verdichtete sich in dem mit kaltem Wasser umgebenen Gasleitungsrohr, bis zur Verstopfung desselben, eine gallertartige, verdampfbare, nach Fett schmeckende, in Wasser lösliche Materie. Dieser Versuch gelang nicht Bérard und Trommsdorff (*N. Tr.* 2, 2, 203).

Durch Zusammenstellen eines Gemenges von 1 Maass kohlensaurem Gas und 1 Maass Kohlenoxydgas oder von 2 Maass kohlensaurem Gas und 1 Wasserstoffgas über wässriges Alkali im Licht oder im Schatten lässt sich keine Oxalsäure darstellen; eben so wenig Zucker durch starkes Zusammenpressen gleicher Maasse von kohlensaurem Gas und Sumpfgas. Döbereiner (*Gilb.* 59, 323; 75, 338).

Allerdings vermag die Kunst aus unorganischen Materialien grösstentheils bloss niedere organische Verbindungen hervorzubringen, d. h. solche, die nur wenige Atome Kohlenstoff halten. Aber in den aus dem Gusseisen und bei der Kaliumbereitung erhaltenen moderartigen Stoffen ist eine grosse Zahl von Kohlenstoffatomen anzunehmen.

2. Bildung einer organischen Verbindung aus einer andern.

Viele solche Umwandlungen erfolgen in den lebenden Pflanzen und Thieren, aber auch die Kunst vermag aus gegebenen organischen Verbindungen eine grosse Zahl von neuen zu erzeugen. Viele von diesen künstlich erzeugten Verbindungen finden sich auch schon in der Natur vor.

So lässt sich durch Kunst darstellen: Ameisensäure; z. B. aus Weinsäure, Braunstein und Schwefelsäure. — Kleesäure; z. B. aus Zucker und Salpefersäure. — Essigsäure, auf vielfache Weise. — Buttersäure, aus Zucker mittelst einer eigenthümlichen Gährung. — Baldriansäure aus Kartoffelfuselöl mittelst schmelzenden Kalihydrats. — Bernsteinsäure, durch Behandlung von Fetten mit Salpetersäure. — Das flüchtige Oel in den Blüthen von *Spiraea ulmaria*, aus Salicin und Chromsäure. — Das flüchtige Oel von *Gaultheria procumbens* (Salicyl-Holznaphtha) aus Salicylsäure und Holzgeist. — Krümelzucker aus Stärkmehl oder Holzfaser durch Schwefelsäure. — Margarinsäure aus Talgsäure durch Destillation. — Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak; oder aus Harnsäure durch Bleihyperoxyd. — Allantoin aus Harnsäure durch Bleihyperoxyd.

Die Zahl der sich nicht in der Natur vorfindenden, bloss künstlich zu erhaltenden Verbindungen ist unverhältnissmässig grösser. Hierher gehören z. B. Holzgeist, Holzäther und viele andere Glieder der Palenreihe, fast alle Glieder der Aethenreihe, die Glieder der Phänenreihe u. s. w., so dass man in Berücksichtigung der vielen Verbindungen, in welchen H künstlich durch Cl, Br, J, S, Ad und X substituirt wurde, sagen kann, dass die bloss durch Kunst zu erhaltenden Verbindungen viel mehr betragen, als die natürlich vorkommenden. In neuerer Zeit ist es selbst gelungen, künstliche Alkaloide zu erhalten, wie Melamin, Ammelin, Anilin, Chinolin, Lophin, Furfurin, Thiosinnamin, Sinnamin, Sinapolin, Naphthalidam.

Aber in den meisten Fällen, in welchen aus einer gegebenen Verbindung eine künstliche erzeugt wird, bleibt die Zahl der Kohlenstoffatome darin entweder dieselbe, oder sie nimmt ab, welches letztere als eine Herabsetzung derselben auf eine niedrigere Stufe anzusehen ist. In einigen seltenen Fällen dagegen verwandelt die Kunst Verbindungen von geringerer Zahl der Kohlenstoffatome in solche von grösserer Zahl. Berücksichtigt man nun, dass die Kunst aus unorganischen Materialien einige organische Verbindungen zu erzeugen vermag, und dass es ihr bisweilen gelingt, in gegebenen organischen Verbindungen die Zahl der Kohlenstoffatome zu erhöhen, so erscheint es nicht unmöglich, dass man dereinst viele oder alle natürlich vorkommende organische Verbindungen auch künstlich wird erzeugen können.

In vielen Fällen jedoch vermehrt die Kunst die Zahl der Kohlenstoffatome nur scheinbar.

Bei der *wirklichen Vermehrung der Kohlenstoffatome* muss das Kohlenstoff-reichere Product eine einfache organische Verbindung sein; die symmetrische Figur, zu welcher die constituirenden Atome zusammengehäuft sind, darf nicht als Aggregat von mehreren Figuren erscheinen, und muss ein gemeinschaftliches Centrum haben.

Diese wirkliche Vermehrung der Kohlenstoffatome wird vorzüglich durch stärkere Hitze hervorgebracht.

Glüht man benzoesauren Kalk, $C^{14}H^5CaO^4$, in einer Retorte, oder leitet man z. B. den Dampf von Weingeist, Aether oder Kreosot durch eine glühende Röhre, so bildet sich etwas Naphthalin, $C^{20}H^8$. — Also aus $C^4H^6O^2$, C^4H^5O oder $C^{12}H^6O^2$ entsteht $C^{20}H^8$; es muss also z. B. der C von 5 At. Weingeist zusammengetreten sein, um 1 At. Naphthalin zu bilden. In dieser Hitze wird aus den organischen Dämpfen C als Russ ausgeschieden; in diesem Moment des Freiwerdens aus einem Theil der organischen Verbindung scheint er zu einem andern Theil derselben zu treten, um damit eine C-reichere Verbindung zu erzeugen. — Wenn man auch das Naphthalin als C^5H^2 bezeichnen wollte, so hätte es immer noch 1 C mehr, als der Weingeist; aber diese Formel ist unzulässig, nach Siedpunct, Dampfdichte, Verbindungen und Substitutionen des Naphthalins zu schliessen; so müsste man $C^{20}H^7Cl$ durch Brüche ausdrücken: $C^5H^{\frac{7}{4}}Cl^{\frac{1}{4}}$.

Bei der trocknen Destillation von Holz u. s. w. erhält man Paraffin, $C^{48}H^{50}$, während im Holz höchstens 24 At. C angenommen werden.

C^2Cl^4, durch eine glühende Röhre geleitet, liefert, ausser freiem Chlor, 2 Arten von Chlorkohlenstoff, welche man nicht als C^2Cl^2 und C^2Cl^3, sondern als C^4Cl^4 und C^4Cl^6 zu betrachten hat; denn beide lassen sich durch eine Behandlung, bei welcher man keinen Grund hat, eine Vermehrung der Kohlenstoffatome anzunehmen, in Chloressigsäure und dann in Essigsäure überführen, in welcher 4 C angenommen werden müssen. (IV, 36.)

Nimmt man die Oxalsäure nicht als 1-basisch $= C^2HO^4$ an, sondern als 2-basisch $= C^4H^2O^8$, so gehört hierher auch die Umwandlung des ameisensauren Kalis in oxalsaures beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalk und Kalihydrat: $2(C^2HKO^4) = C^4K^2O^8 + H^2$. — Auch würde dann hierher zu rechnen sein die Bildung der Oxalsäure beim Einwirken von Cyan, C^2N, auf wässriges Ammoniak.

Bei der trocknen Destillation der essigsauren Salze erhält man ein brenzliches Oel, $= C^{10}H^8O$, oder, was wahrscheinlicher ist, $= C^{20}H^{16}O^2$, während ein Essigsäure-Atom bloss 4 At. C hält.

Das Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^2$, lässt bei der Destillation mit Phosphorsäure bei steigender Hitze zuerst $C^{10}H^{10}$, dann $C^{20}H^{20}$, dann $C^{40}H^{40}$ übergehen.

Ausserdem gehört hierher die Umwandlung der Milchsäure, $C^6H^6O^6$, in Buttersäure, C^8H^8,O^4, bei einer eigenthümlichen Gährung: $2(C^6H^6O^6) = 4H + 4CO^2 + C^8H^8O^4$.

Auch das braune Harz, in welches Aldehyd beim Einwirken von Kali übergeht, so wie die harzigen und kohligen Producte, welche Vitriolöl mit vielen organischen Verbindungen erzeugt, halten ohne Zweifel in 1 Atom eine grössere Zahl von Kohlenstoffatomen, als die Verbindungen, aus welchen sie gebildet wurden.

Bei der *scheinbaren Vermehrung der Kohlenstoffatome* werden organische Verbindungen oder Theile derselben veranlasst, sich zu 2 und mehr Atomen zu einem Ganzen zu verbinden, in welchem

also auch die Zahl der C-Atome vermehrt ist. Aber die so gebildeten zusammengesetzten Verbindungen, LAURENTS *Syndesmide*, lassen sich wieder in die mit der kleineren C-Zahl zerlegen.

Harnstoff zerfällt bei mässig starkem Erhitzen in Ammoniak und in Cyanursäure, in welcher man 3-mal so viele Kohlenstoffatome annimmt, als im Harnstoff: $3(C^2H^4N^2O^2) = 3NH^3 + C^6H^3N^3O^6$.

Schwefelblausaures Ammoniak, bei abgehaltener Luft fast bis zum Glühen erhitzt, liefert Mellon, C^6N^4.

Das rohe Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$, geht bei gewissen Behandlungsweisen in Verbindungen über, welche nach LAURENT 2-, 3-, 4-, 6- und selbst 9-mal 14 At. C enthalten. — Einige Beispiele mögen dieses erläutern: Das Bittermandelöl verwandelt sich beim Einwirken von Hydrothion-Ammoniak in Schwefelbenzen: $C^{14}H^6O^2 + 2HS = C^{14}H^6S^2 + 2HO$. Dieses liefert bei der trocknen Destillation neben andern Producten auch perlglänzende Krystallblättchen von Stilben, $C^{28}H^{12}$. Man könnte dieses als den noch nicht bekannten Kern des Bittermandelöls und der Benzoesäure, nämlich als Benzen, $C^{14}H^6$, betrachten. Aber nach dieser Formel bildet es einen 1-atomigen Dampf (2 Volume), dagegen nach der Formel $C^{28}H^{12}$ einen halbatomigen (4 Volume). Auch entsprechen die durch Substitution aus den Stilben erhaltenen Verbindungen der letzteren Ansicht, z. B. $C^{28}H^{11}Cl$ und $C^{28}H^{11}X$. Aber bei der Oxydation des Stilbens durch Chromsäure geht es wieder in die Oxydationsstufen des Benzens, nämlich in Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$ und in Benzoesäure, $C^{14}H^6O^4$ über. Ferner verwandelt sich das von der Blausäure befreite Bittermandelöl mit wässrigem Ammoniak in Rectangularoktaeder von Hydrobenzamid, $C^{42}H^{18}N^2$. Wir haben hier 3 Benzen, $C^{14}H^6$, mit 2 N vereinigt. Diese Verbindung zerfällt mit kalter wässriger Salzsäure in Bittermandelöl und Salmiak: $C^{42}H^{18}N^2 + 6HO + 2HCl = 3(C^{14}H^6O^2) + 2(NH^4Cl)$; u. s. w.

Auf ähnliche Weise lässt sich auch das Isatin, $C^{16}H^5NO^4$, in Verbindungen überführen, worin 2, 3 oder 6 Atome desselben vereinigt sind.

3 At. Mellithsäure, $3(C^4HO^4)$, erzeugen mit 1 At. Ammoniak unter Ausscheidung von 4HO die Euchronsäure $= C^{12}H^2NO^8$; aber diese zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wieder in 3 At. Mellithsäure und 1 At. Ammoniak.

Terpenthinöl verwandelt sich an der Luft in ein Harz mit doppeltem Gehalt an Kohlenstoffatomen. $2(C^{20}H^{16}) + 6O = C^{40}H^{30}O^4 + 2HO$; wollte man das Harz zu $C^{20}H^{15}O^2$ annehmen, so würde dazu seine geringe Flüchtigkeit und das Verhältniss, in welchem es sich mit Basen vereinigt, nicht passen. Vielleicht ist hier eine wirkliche Vermehrung der C-Atome anzunehmen.

Zu diesen Syndesmiden scheinen auch diejenigen Verbindungen zu gehören, die als *Acetone im Allgemeinen* (*Ketone?*) bezeichnet werden. Bindet man nämlich Säuren, die 4 O halten, an Kali, und setzt das trockne Salz der Erhitzung in einer Retorte aus, so bleibt kohlensaures Kali, während das Aceton übergeht. So zerfallen 2 At. essigsaures Kali in 2 kohlensaures Kali und 1 Aceton im engern Sinne: $2(C^4H^3KO^4) = 2(KO,CO^2) + C^6H^6O^2$. Hier ist also aus einer 4-kohligen Verbindung eine 6-kohlige entstanden. Diese kann aber auch als eine Verbindung zweiter Ordnung, aus den Rückständen von 2 At. Essigsäure bestehend, als $C^4H^4O^2 + C^2H^2$ betrachtet werden. Denn durch oxydirende Behandlung erhält man daraus keine Säure, welche 6 C enthält, sondern eine, die 4 C hält, nämlich wieder die Essigsäure. Eben so verhält es sich mit den übrigen hierher zu rechnenden Producten. s. *Zersetzung der organischen Verbindungen durch fixe Alkalien.*

Auch gehören hierher die Naphtha-Arten, die durch Behandlung eines Alkohols mit einer organischen Säure unter Ausscheidung von Wasser gebildet werden. In ihnen ist die Zahl der C-Atome der Summe der C-Atome in Alkohol und Säure gleich; aber sie sind keine einfache organische Verbindung mehr, und zerfallen beim Einwirken wässriger Alkalien wieder in Alkohol und Säure.

Gerhardt und Laurent nehmen auch an, um alle unpaare Atomzahlen zu beseitigen, dass, wenn zu 1 At. einer Verbindung bloss 1 At. H tritt, sich eigentlich 2 At. der Verbindung mit 2 H vereinigen. So geht durch 1 At. H weiter das Alloxan, $C^8H^4N^2O^{10}$, in Alloxantin, $C^8H^5N^2O^{10}$, über; das Chinon, $C^{12}H^4O^4$, in grünes Hydrochinon, $C^{12}H^5O^4$; das Indigblau, $C^{16}H^5NO^2$, in Indigweiss, $C^{16}H^6NO^2$, und sie schreiben daher die rohen Formeln der hydrogenirten Verbindungen: $C^{16}H^{10}N^4O^{20}$; $C^{24}H^{10}O^8$; $C^{32}H^{12}N^2O^4$. Es sind aber noch weitere Beweise für die Nothwendigkeit dieser Verdopplung abzuwarten.

III. *Eigenschaften der organischen Verbindungen.*

1. *Aggregatform.* Bei 0° sind nur wenige von ihnen, nämlich solche, die eine kleinere Zahl von C- und H-Atomen und kein oder wenig O oder Cl halten, *gasförmig*, wie C^2H^4; C^4H^4; C^8H^8; C^2H^3O; C^2H^3Cl.

Tropfbar und *dünnflüssig* sind: Holzgeist, Weingeist, Aether, die meisten Naphthaarten der Palen- und der Aethen-Reihe, Aceton, Lignon u. s. w.

Tropfbar und *dickflüssig* sind: Einige Naphthaarten, die meisten flüchtigen Oele, einige Fette, mehrere Sauerstoff-freie Alkaloide, wenige Säuren, wie Milchsäure, einige süsse Materien, wie Glycerin und Schleimzucker.

In einem *zähen* Zustande stellen sich die Weichharze und das Kautschuk dar.

Bei weitem die meisten organischen Verbindungen sind bei 0° *fest*, und von diesen ist der grösste Theil *krystallisirbar*. Mehrere von ihnen lassen sich sowohl im krystallischen als amorphen Zustande darstellen, und dann zeigen sie in diesen zwei Zuständen einen verschiedenen Schmelzpunct, nämlich im amorphen Zustande einen niedrigeren.

Lässt man Sylvinsäure, Lithofellinsäure, gemeinen Zucker oder Amygdalin nach gelindem Schmelzen erkalten, so erstarren sie zu glasigen Massen; diese haben ihre Krystallisirbarkeit keineswegs verloren, zeigen aber einen niedrigeren Schmelzpunct, der jedoch nicht genau bestimmt werden kann, weil die amorphen Massen vor dem Schmelzen in einen erweichten Zustand übergehen. Der Schmelzpunct der krystallisirten Sylvinsäure ist 140°, der der amorphen 50 bis 100°; bei Lithofellinsäure sind die beiden Schmelzpuncte 205° und 105 bis 110°; bei Zucker 160° und 90 bis 100°, und bei Amygdalin 200° und 125 bis 130°. Wöhler (*Ann. Pharm.* 41, 155; auch *Pogg.* 53, 259).

Wenn in organischen Verbindungen ein Theil des Wasserstoffs durch Cl oder Br ersetzt ist, so behalten sie bisweilen dieselbe Krystallform. So das Oxamethan = $C^8H^7NO^6$, und das Chloroxamethan

$= C^8Cl^5H^2NO^6$. PREVOSTAYE. Auf dieses Verhältniss legt BERZELIUS (*Jahresber.* 21, 402) zu geringen Werth. Eben so hat die Verbindung $C^{20}H^8,Cl^4$ und die Verbindung $C^{20}H^7Cl,Cl^4$, wofern letztere aus Aether krystallisirt ist, bis auf kleine Winkelverschiedenheiten, dieselbe Form. Solche kleine Winkelverschiedenheiten zeigen sich sogar in dem Falle, dass man eine Kohlenwasserstoffverbindung entweder zuerst mit Brom, und dann mit Chlor behandelt, oder umgekehrt, so dass im Ganzen dieselbe Verbindung, in welcher ein Theil des H's durch Br und Cl substituirt ist, entsteht, nur dass das einemal die Br-Atome die Plätze derjenigen H-Atome ausfüllen, die zuerst entzogen wurden, und die Cl-Atome die Plätze derjenigen H-Atome, die später entzogen wurden, das anderemal umgekehrt. Lässt man z. B. auf Naphthalin, $C^{20}H^8$, zuerst Brom wirken, so dass $C^{20}H^6Br^2$ entsteht, und hierauf Chlor, so kann sich $C^{20}H^4Br^2Cl^2$ bilden; fängt man mit Chlor an, so lässt sich $C^{20}H^4Cl^2Br^2$ erhalten. Beide Verbindungen krystallisiren in schiefen rhombischen Säulen, aber bei der ersteren Verbindung sind die Winkel der Flächen: 101° 30′; 102° 50′ und 101° 15′; bei der letzteren: 102° 10′; 103° und 101° 20′. Solche Verbindungen von gleicher Krystallgestalt und gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung, nur dass die einzelnen Atome der Elemente sich an verschiedenen Plätzen befinden, sind *isomeromorphe.* LAURENT (*Compt. rend.* 14, 350; 20, 1590). Für die Annahme einer solchen Isomeromorphie möchten noch weitere Beweise abzuwarten sein. Die gefundenen kleinen Winkelverschiedenheiten können von Ungleichheit der Krystallflächen u. s. w. herrühren. Bevor nicht die Stellung der H-Atome im Naphthalin bestimmt ist, lässt sich nicht entscheiden, ob die Stellen der zuerst entzogenen 2 H-Atome einen andern Werth haben, als die der 2 folgenden.

2. Das *specifische Gewicht* der organischen Verbindungen im tropfbaren oder festen Zustande liegt zwischen 0,627 (flüchtigstes Brenzöl des Oelgases), und 1,75 (Weinsäure), 1,92 (Hydriod-Naphtha) und 2,237 (Hydriod-Holznaphtha). Die bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen sind die leichtesten, die an Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod reichsten sind die schwersten.

Berechnung des specifischen Gewichts der tropfbar-flüssigen organischen Verbindungen.

Nach (I, 58 u. 75) versteht man unter sogenanntem *Atomvolum* oder *specifischem Volum* den Quotienten, welchen man durch Division des Atomgewichts einer einfachen oder zusammengesetzten Materie mit ihrem spec. Gew. erhält; dieser Quotient drückt nämlich das relative Volum aus, welches 1 At. einer solchen einfachen oder zusammengesetzten Materie nebst der es umgebenden Wärmehülle einnimmt. Setzt man das Atomgewicht einer Materie $= G$, ihr spec. Gew. $= D$ und ihr spec. Volum $= V$, so ist $G = D \cdot V$, d. h. einen je grösseren Raum ein Atom einer Materie nebst der es umgebenden Wärmehülle einnimmt, und je dichter die Materie ist, je specifisch schwerer daher auch das specifische Volum, desto grösser ist das Atomgewicht der Materie. Hieraus ergibt sich weiter: $\frac{G}{D} = V$ und $\frac{G}{V} = D$, d. h. man erhält durch Division des Atomgewichts mit dem spec. Gew. das spec. Volum, und durch Division des Atomgewichts mit dem spec. Volum das spec. Gew. eines Stoffes. Es wird ferner nach dieser Volumtheorie angenommen, dass (unter gewissen Einschränkungen) das spec. Volum einer Verbindung gleich ist der Summe der spec. Volume der Bestandtheile. Um diesen von SCHRÖDER zuerst aufgestellten Satz dreht sich nun auch die Anwendung der Volumtheorie auf das spec. Gew. der organischen Verbindungen, jedoch mit grossen Abweichungen im Einzelnen. Da das Resultat dieser Bemühungen,

das spec. Gew. aus der Zusammensetzung zu berechnen, noch kein befriedigendes ist, so möge eine kurze Auseinandersetzung der verschiedenen Weisen, nach welchen KOPP, SCHRÖDER und LÖWIG diese Aufgabe zu lösen versuchten, vor der Hand genügen. — Ich bediene mich bei dieser Darlegung der im Handb. angenommenen Atomgewichte; es mussten daher alle Zahlen, die sich auf die Annahme: O = 100, H = 6,25 u. s. w. bezogen, verändert werden.

Kopp's Theorie. Es ist vor allen Dingen das spec. Volum des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs auszumitteln. Da je nach der Temperatur das spec. Gew. der organischen Flüssigkeiten und damit auch ihr spec. Vol. so sehr variirt, so muss für die Temperatur ein bestimmter Anhaltpunct genommen werden, und hierzu dient wahrscheinlich am richtigsten ihr Siedpunct bei gleichem Luftdruck. Hierfür spricht folgende Berechnung der specifischen Volume von Wasser, Aether und Weingeist: Es lässt sich der Weingeist, $C^4H^6O^2$, als eine Verbindung von Aether, C^4H^5O mit HO betrachten. Nach GAY-LUSSAC's Bestimmungen ist das spec. Gew. von Wasser, Aether und Weingeist bei ihrem Siedpuncte = 0,961; 0,695 und 0,739; dividirt man diese specifischen Gewichte in die Atomgewichte dieser 3 Stoffe, welche 9, 37 und 46 sind, so erhält man als ihre specifischen Volume = 9,37; 53,24 und 62,25, und durch Addition des spec. Volums des Wassers und Aethers erhält man fast genau das des Weingeists: 9,37 + 53,24 = 62,61. 1 At. Wasser bei seinem Siedpuncte erfüllt hiernach mit 1 At. Aether bei dessen Siedpuncte denselben Raum, wie 1 At. Weingeist bei dessen Siedpuncte. Wollte man bei + 10° oder einer andern Temperatur das spec. Gew. dieser 3 Flüssigkeiten bestimmen, so würde sich dieser Einklang nicht mehr zeigen, weil diese Flüssigkeiten bei + 10° um eine sehr verschiedene Zahl von Graden von ihrem Siedpunct entfernt sind. Aber der Einklang zeigt sich noch, wenn man das spec. Gew. dieser 3 Flüssigkeiten bei gleichem Abstande von ihrem Siedpuncte bestimmt, z. B. das des Wassers bei 100 — 20 = 80°, das des Aethers bei 35,4 — 20 = 15,4° und das des Weingeists bei 78,4 — 20 = 58,4°. Diese gleich weit vom Siedpuncte abstehenden Temperaturen sind *correspondirende Temperaturen.* (*Pogg.* 56, 371). Weil das spec. Gew. der Flüssigkeiten bei ihrem Siedpuncte schwierig zu bestimmen ist, so bestimme man es bei einer gleichen Zahl von Graden unter dem Siedpuncte, d. h. bei correspondirenden Temperaturen, was freilich vielleicht nicht ganz genau ist, da die Zusammenziehung verschiedener Flüssigkeiten beim Erkalten um gleiche Grade unter ihren Siedpunct von der Art sein könnte, dass dadurch das Verhältniss ihrer spec. Volume gegen einander nicht mehr genau dasselbe bleibt.

Es findet sich nun, dass in organischen Verbindungen das spec. Volum des Wasserstoffs dem des Sauerstoffs gleich ist [wenigstens in derselben Reihe GM.]; denn 2 Verbindungen, welche gleich viel C-Atome halten, aber eine verschiedene Menge von H- und O-Atomen, jedoch so, dass die Summe der H- und O-Atome dieselbe ist, besitzen dasselbe spec. Volum; so z. B. Essigsäure = $C^4H^4O^4$ und Weingeist = $C^4H^6O^2$; eben so Aldehyd = $C^4H^4O^2$ und Aether = C^4H^5O. Also nimmt 1 At. H mit seiner Wärmehülle ein eben so grosses Volum ein, wie das 8mal schwerere At. O, mit dessen Wärmehülle.

Das spec. Gew. des Wassers bei seinem Siedpuncte ist 0,9616; theilt man hiermit in 9 (Atomgewicht des Wassers), so erhält man 9,36 als spec. Volum von HO; da nun angenommen wird, dass H und O einerlei spec. Volum haben, so muss das spec. Volum von HO = 9,36 entstanden sein aus 1 spec. Volum H = 4,68 und 1 spec. Vol. O ebenfalls = 4,68.

Das Atomgewicht des Weingeists, $C^4H^6O^2$, ist: 24 + 6 + 16 = 46; sein spec. Gew. beim Siedpuncte ist 0,739; 46 : 0,7395 = 62,2. Also ist 62,2 das spec. Volum des Weingeists. Im Weingeist sind 4 spec. Vol. C mit 6 spec. Vol. H und 2 spec. Vol. O zusammengefügt. Zieht man nun vom spec. Vol. des Weingeists = 62,2 die 6 spec. Vol. des Wasserstoffs und die 2 des Sauerstoffs ab, zusammen 8 . 4,68 = 37,44, so bleiben 24,76 (62,2 — 37,44 = 24,76)

für die 4 spec. Vol. C; also beträgt 1 spec. Vol. C 6,2. — Stellt man dieselbe Berechnung beim Aether an, so erhält man für das spec. Vol. des Kohlenstoffs 6,28, also wird das Mittel = 6,24 als spec. Vol. des Kohlenstoffs festgesetzt. (Atomgewicht des Aethers, C^4H^5O, = 24 + 5 + 8 = 37, spec. Gew. beim Siedpuncte 0,695; 37 : 0,695 = 53,2; 53,2 — 6 . 4,68 = 25,12; 25,12 : 4 = 6,28).

Somit wäre beim Siedpuncte der Flüssigkeiten das spec. Volum von C = 6,24, von H und O = 4,68. Dieses Verhältniss ist = 4 : 3; man kann daher auch das spec. Vol. des C bezeichnen mit 4 . 1,56 und das des H und O mit 3 . 1,56. Wenn bei der Abkühlung der Flüssigkeiten unter ihren Siedpunct das spec. Vol. des darin enthaltenen Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs abnimmt, so bleibt dasselbe Verhältniss des C-Volums zum H- oder O-Volum = 4 : 3; man kann sich daher denken, dass 4 und 3 bleibt, und bloss der gemeinschaftliche Factor 1,56 hierbei abnimmt.

Der Aether siedet bei 35,7°, und aus dem spec. Gew. bei dieser Temperatur berechnet sich sein spec. Volum = 53,2; bei — 19,3°, also 55° unter seinem Siedpuncte zeigt sein spec. Gew. ein spec. Vol. von nur noch 49 an. Also hat das spec. Vol. des Aethers durch eine Erkältung von 55° unter den Siedpunct von 53,2 auf 49 abgenommen; nach demselben Verhältniss müssen auch die spec. Volume der 3 den Aether constituirenden Elemente abgenommen haben, also C von 6,24 auf 5,76, H und O von 4,68 auf 4,32. Oder: der gemeinschaftliche Factor 1,56 nimmt durch die Erkältung um 55° unter den Siedpunct von 1,56 auf 1,44 ab; denn 1,44 . 4 = 5,76 und 1,44 . 3 = 4,32. Nimmt hiernach der Factor durch eine Abkühlung um 55° (1,56 — 1,44 = 0,12) um 0,12 ab, so macht dieses für eine Abkühlung um 1° 0,00218; da aber bei der Berechnung von andern Flüssigkeiten die Verringerung des spec. Volums etwas weniger beträgt, so wird als Mittel angenommen, dass der gemeinschaftliche Factor, = 1,56, der beim Siedpuncte der Flüssigkeit gültig ist, für jeden Grad unter dem Siedpuncte um 0,0016 abnimmt.

So ist das spec. Vol. des Kohlenstoffs bei einer gewissen Zahl von Graden (= d) unter dem Siedpuncte = 4(156 — d . 0,0016) und das des Wasserstoffs und Sauerstoffs = 3(156 — d . 0016). Für eine organische Verbindung, welche aus a At. C, b At. H und c At. O besteht, ist daher die Formel zur Auffindung ihres spec. Volums bei einer bestimmten Temperatur: (4a + 3b + 3c) . (1,56 — d . 0,0016). (*Ann. Pharm.* 55, 197.) — Das spec. Volum von C, H und O bei verschiedenen Graden unter dem Siedpuncte findet sich auf folgender Tabelle, worauf d die Zahl der Grade unter dem Siedpunct angibt, und das spec. Volum des Sauerstoffs und Wasserstoffs, weil es bei beiden Elementen dasselbe ist, in derselben Spalte zusammengefasst ist:

d	C	H u. O	d	C	H u. O	d	C	H u. O
0°	6,24	4,68	110°	5,54	4,15	220°	4,83	3,62
10	6,18	4,63	120	5,47	4,10	230	4,77	3,58
20	6,11	4,58	130	5,41	4,06	240	4,70	3,53
30	6,05	4,55	140	5,34	4,01	250	4,64	3,48
40	5,98	4,49	150	5,28	3,96	260	4,58	3,43
50	5,92	4,44	160	5,22	3,91	270	4,49	3,38
60	5,86	4,39	170	5,15	3,86	280	4,45	3,34
70	5,79	4,34	180	5,09	3,82	290	4,38	3,29
80	5,73	4,30	190	5,02	3,77	300	4,82	3,24
90	5,66	4,25	200	4,96	3,72	310	4,26	3,19
100	5,60	4,20	210	4,90	3,67			

Hiernach lässt sich das spec. Gew. der aus C und H und der aus C, H und O bestehenden organischen Flüssigkeiten bei irgend einer beliebigen Temperatur berechnen, wenn ihre Zusammensetzung und ihr Siedpunct bekannt ist. Als Beispiel diene die Essigsäure = $C^4H^4O^4$, welche bei 118° siedet. Wieviel beträgt ihr spec. Gew. bei 16°, also 102° unter ihrem Siedpunct? — Bei 102° unter dem Siedpunct ist 1 spec. Volum C = 5,585, also 4 . 5,585 = 22,34; 1 spec. Vol. H oder O ist = 4,19, also 8 . 4,19 = 33,52; 22,34 + 33,52 ist

= 85,86 = dem spec. Volum der Essigsäure. Dividirt man hiermit in das Atomgewicht der Essigsäure = 60, so erhält man 1,074 als spec. Gew. der Essigsäure bei + 16°. Die Beobachtung gibt 1,063; also ist dieses Beispiel nicht völlig mit der Beobachtung übereinstimmend; ähnliche und noch grössere Abweichungen liefern viele von Kopp berechnete Beispiele.

Das spec. Volum anderer in den organischen Flüssigkeiten vorkommenden Elemente ist schwieriger mit Bestimmtheit zu ermitteln. Das des Chlors wird von Kopp nach der Berechnung des Chlorbenzids, $C^{12}H^5Cl$, beim Siedpuncte = 21,84 oder = 14 . (1,56 — d . 0,0016) bestimmt. Das spec. Volum von Stickstoff und Schwefel ist noch unsicherer. — Nach dieser Berechnungsweise müssen 2 isomere tropfbare organische Verbindungen bei gleichem Abstand vom Siedpuncte einerlei spec. Gew. haben; dieses fand Aubergier empirisch bei den mit Terpenthinöl isomeren Oelen. Kopp (*Ann. Pharm.* 50, 71).

Bevor Kopp diese allgemeine Theorie mittheilte, stellte er (*Ann. Pharm.* 41, 79 u. 169) folgende einzelne Gesetze auf, die durch dieselbe ihre Erklärung und Berichtigung finden: 1) Das spec. Volum einer Säure ist um 24 kleiner, als das derjenigen Naphtha, welche diese Säure mit Holzgeist, und um 43 kleiner, als das derjenigen Naphtha, welche sie mit Weingeist bildet. Die allgemeine Theorie liefert hier für die Essigsäure folgende Zahlen: Essigsäure = $C^4H^4O^4$; Essig-Holznaphtha = $C^6H^6O^4$; Essig-Naphtha = $C^8H^8O^4$. Das spec. Volum der Essigsäure ist = 4 . 6,24 + 8 . 4,68 = 62,40; das der Essig-Holznaphtha hält 2 spec. Vol. C und 2 spec. Vol. H mehr = 12,48+9,36 = 21,84; das spec. Vol. der Essig-Naphtha hält 4 spec. Vol. C und 4 spec. Vol. H mehr, als die Essigsäure, also 4 . 6,24 + 4 . 4,68 = 43,68. Also nimmt nach der allgemeinen Theorie das spec. Volum der Essigsäure = 62,40 bei ihrer Verwandlung in Essig-Holznaphtha um 21,84 und bei ihrer Verwandlung in Essig-Weinnaphtha um 43,68 zu, während das empirisch gefundene Gesetz 1) die annähernden Zahlen 24 und 43 angibt.

2) Das spec. Volum jeder Aethylverbindung ist um 18,7 grösser, als das der entsprechenden Methylverbindung. — Das hypothetische Methyl ist C^2H^3, das hypothetische Aethyl C^4H^5; das letztere hält also C^2H^2 mehr; dieses macht 2 . 6,24 + 2 . 4,68 = 21,84, was sich der Zahl 18,7 nähert; u. s. w. Kopp vgl. auch Rieckher (*Ann. Pharm.* 46, 222).

Schröders Theorie. Man kann das spec. Volum von C, H und O als gleich annehmen, und dasselbe aus dem des Weingeists berechnen. Der Weingeist, $C^4H^6O^2$, hält 2 Doppelatome C, 3 Doppelatome H und 1 Doppelatom O, Summa 6 Doppelatome. [Die Doppelatome H betragen hier 2mal so viel, als die von Berzelius.] Dividirt man mit dem spec. Gew. des Weingeists bei seinem Siedpuncte, = 0,9395, in sein Atomgewicht = 46, so erhält man 62,2 als das spec. Volum des Weingeists beim Siedpuncte. Theilt man dieses mit 6, so erhält man 10,379 als das spec. Volum von 1 Doppelatom C, H oder O. Hierdurch lässt sich leicht das spec. Volum und daraus das spec. Gew. einer jeden aus C, H und O bestehenden Verbindung berechnen, wenn man nur, wie es bei Kopps Theorie erläutert wurde, den Abstand vom Siedpuncte in Rechnung zieht; denn bei 10° unter seinem Siedpuncte ist das spec. Vol. des Weingeists bloss noch 10,262, bei 20° darunter 10,136, bei 30° 10,022, bei 40° 9,905, bei 50° 9,794, bei 60° 9,693, bei 70° unter dem Siedpuncte 9,601 u. s. w., und diese Zahlen sind also mit 6 zu theilen, um das spec. Vol. von 1 Doppelatom C, H oder O bei dem gegebenen Abstande vom Siedpuncte einer Flüssigkeit zu erhalten.

Beispiel: Der Holzgeist, $C^2H^4O^2$; siedet bei 60°; er hält 4 spec. Volume von Doppelatomen; sein Atomgewicht ist 12 + 4 + 16 = 32. Das spec. Volum eines Doppelatoms beträgt bei 40° unter dem Siedpuncte einer Flüssigkeit 9,908; dieses 4mal genommen gibt 39,62 für das spec. Vol. des Holzgeistes bei 40° unter seinem Siedpuncte, also bei + 20°. Theilt man mit dem spec. Volum = 39,62 das Atomgewicht = 32, so erhält man 0,808 als spec. Gew. des Holzgeistes bei 20°. Die Beobachtung gibt 0,798. Die meisten übrigen der von Schröder berechneten und in einer Tabelle zusammengetragenen

Beispiele passen genauer, aber bei einigen sind die Abweichungen noch grösser, als beim Holzgeist. Die Atomgewichte der organischen Verbindungen müssen hierbei so angenommen werden, dass 1 At. derselben 4 Vol. Dampf gibt oder ein halbatomiges Gas liefert (IV, 47); der Aether daher nicht als C^4H^5O, sondern als $C^8H^{10}O^2$. (*Pogg.* 62, 341.) — KOPP bemerkt (*Pogg.* 63, 311), dass die Rechnungen zwar gut passen, wiewohl sich nach KOPP das spec. Vol. des C zu dem des H oder O verhalte = 4 : 3 und nicht = 1 : 1, erklärt dieses aber aus dem Umstande, dass das von SCHRÖDER angenommene spec. Volum eines einfachen Atoms $\frac{10,379}{2} = 5,19$ in der Mitte liegt zwischen KOPPS spec. Volum eines C-Atoms = 6,84 und dem eines H- oder O-Atoms = 4,68, und daraus, dass in den berechneten organischen Verbindungen das Verhältniss der C-Atome zu den H-und O-Atomen ziemlich dasselbe bleibt.

LÖWIGS Theorie (*Chemie der org. Verbindungen* 91). Das spec. Vol. der verschiedenen Elemente steht in genauem Zusammenhang mit ihrem Atomgewicht; nimmt man ersteres bei H, C, O, N und Cl = 1, 6, 8, 14 und 36 an, so ist ihr Atomvolum = 1, 3, 4, 7 und 9 (also 2fache und 4fache Verdichtung der die Atome umgebenden Wärmehülle. O = 100 gesetzt, nimmt er das spec. Vol. des H's = 44 an, das des C's = 132, des N's = 308, des O's = 176 u. s. w. Das Volum des H's kann aber in den organischen Verbindungen eine Condensation auf $^3/_4$, $^1/_2$ oder $^1/_4$ erleiden, wodurch es von 44 auf 33, 22 oder 11 zusammengeht. Die Volume der übrigen genannten Elemente können in gewissen Verbindungen ausser diesen 3 Condensationen auch noch die auf $^2/_3$ und $^1/_3$ erleiden. — Beispiel: Benzin, $C^{12}H^6$, hat 0,85 spec. Gew.; sein Atomgewicht (O = 100) ist = 12 . 75 (Atomgewicht des C) + 6 . 12,5 (Atomgewicht des H) = 950; 950 : 0,85 = 1147 (spec. Volum aus dem spec. Gew. berechnet, O = 100). — Wenn man addirt 12 spec. Vol. des auf $^2/_3$ condensirten C's = 12 . 88 und 6 spec. Vol. des auf $^1/_2$ verdichteten H's = 6 . 22, so erhält man als Summe 1188; dieses ist also das spec. Volum des Benzins; dieses berechnete spec. Vol. ist aber grösser, als das aus dem beobachteten spec. Gew. erhaltene, und liefert daher auch bei der Division desselben in das Atomgewicht ein geringeres spec. Gew., als die Beobachtung ergibt, nämlich bloss 0,821.

Sehr beachtungswerth wäre, wenn sie sich durch mehr Beispiele bestätigen sollte, LÖWIGS Bemerkung, dass das spec. Vol. einer Verbindung durch Hinzutritt von O nicht verändert wird. Z. B. Aldehyd, $C^4H^4O^2$; Atomgewicht = 44; spec. Gew. bei 18° = 0,79; und Essigsäure, $C^4H^4O^4$; Atomgewicht = 60; spec. Gew. bei 16° = 1,063; hiernach ist das spec. Vol. des Aldehyds = 44 : 0,79 = 55,7, und das der Essigsäure = 60 : 1,063 = 56,4; die Uebereinstimmung ist jedoch minder gross, als sie scheint, denn das spec. Gew. der Essigsäure ist 102° unter ihrem Siedpuncte bestimmt, das des Aldehyds bloss 3° darunter; bei 99° niedriger würde letzteres viel grösser ausfallen, und damit das spec. Vol. viel kleiner, also noch abweichender von dem der Essigsäure. Vergleicht man Terpenthinöl ($C^{20}H^{16}$; Atomgewicht 136; spec. Gew. 0,87; Siedpunct 157°); Campher ($C^{20}H^{16}O^2$; Atomgewicht 152; spec. Gew. 0,986; Siedpunct 204°) und Camphersäure ($C^{20}H^{16}O^8$; Atomgewicht 200; spec. Gew. 1,194; Siedpunct 270°), so erhält man das spec. Volum von Terpenthinöl = 156; von Campher = 154 und von Camphersäure = 167. Eben so erhält man das spec. Volum des Valerals, $C^{10}H^{10}O^2$, und der Baldriansäure, $C^{10}H^{10}O^4$, ungefähr = 105 und 108. Diese Berechnungen sind also dem genannten Gesetze von LÖWIG, den Sauerstoff betreffend, ziemlich günstig.

Was aber LÖWIG's Berechnung der spec. Volume und spec. Gewichte überhaupt betrifft, so ist leicht einzusehen, dass, da das spec. Gew. der meisten organischen Verbindungen nur zwischen 0,800 und 1,400 variirt, also der Spielraum ungefähr 0,600 beträgt, und da sie meistens dieselben Bestandtheile in verschiedenen Verhältnissen enthalten, Bestandtheile, deren spec. Gew. selbst wahrscheinlich nicht viel differirt, — man sich nicht zu verwundern hat, wenn sich das spec. Gew. einer Verbindung bis auf 0,010 (bisweilen ist nicht einmal diese Uebereinstimmung erreicht) ausrechnen lässt, selbst wenn

man das spec. Volum der Elemente ziemlich beliebig festsetzt, aber die Freiheit hat, sich dasselbe da, wo es Noth thut, in einem zu $^3/_4$, $^2/_3$, $^1/_2$, $^1/_3$ und $^1/_4$ condensirten Zustande in der Verbindung zu denken.

Ueberhaupt, wenn man sieht, dass Kopp, Schröder und besonders Löwig von so abweichenden Feststellungen ausgehen, und doch Alle gefunden zu haben glauben, nach den ihrigen lasse sich das spec. Gew. richtig berechnen, so kann dieses nur Misstrauen gegen alle diese Versuche und die ganze sogenannte Atomvolum-Theorie einflössen. Wenn der Eine Recht hat, so haben die beiden Andern Unrecht, und so für Jeden. Früher liessen sich die Abweichungen zwischen beobachtetem und berechnetem spec. Gew. aus der ungleich grossen Ausdehnung der verschiedenen Verbindungen durch Wärme erklären; nachdem aber bei den Flüssigkeiten durch Berücksichtigung der correspondirenden Temperaturen unter dem Siedpuncte dieser Grund von möglichen Abweichungen beseitigt worden ist, war zu erwarten, dass Beobachtung und Rechnung genau stimmen würden; aber dieses zeigt sich weder bei der Theorie von Kopp, noch bei der von Schröder und Löwig.

Specifisches Gewicht der organischen Verbindungen in elastisch flüssiger Gestalt, oder Gasdichte der organischen Verbindungen.

Eine organische Verbindung, in elastischer Gestalt gedacht, hat immer ein kleineres Volum, als seine Elemente im unverbundenen Zustande (bei derselben Temperatur und bei demselben äussern Drucke gasförmig angenommen) einnehmen würden; es ist also bei der Bildung der organischen Verbindung eine Verdichtung eingetreten, und zwar nach einem einfachen Verhältnisse *).

In seltenen Fällen sind sämmtliche Maasse der in Gasgestalt gedachten Elemente zu 1 Maass der Verbindung (in Gasgestalt) vereinigt. So sind in 1 Maass des gasförmigen Cyans, C^2N, 2 Maasse hypothetischer Kohlenstoffdampf und 1 Maass Stickgas enthalten. Das Gas der Verbindung ist dann 1-atomig, d. h. es enthält in 1 Maasse dieselbe Zahl von Atomen der Verbindung, wie ein gleiches Maass Wasserstoffgas Atome H hält. Das spec. Gewicht eines solchen organischen Gases findet sich dann einfach durch Addition der specifischen Gewichte der gasförmigen Elemente, wobei man das spec. Gew. eines jeden derselben, falls es 1-atomig ist, so oft zu nehmen hat, als Atome des Elements in die Verbindung eintreten, und, falls er 2-atomig ist, halb so oft.

In den meisten Fällen dagegen treten sämmtliche Maasse der gasförmigen Elemente zu 2 Maassen der gasförmigen organischen Verbindung zusammen. Diese bildet dann ein halb-atomiges Gas, d. h. ein solches, welches in einem gleichen Raume nur eine halb so grosse Zahl von Atomen der Verbindung hält, als das Wasserstoffgas Atome Wasserstoff. Von diesen organischen Verbindungen sagt man gewöhnlich, dass sie 4 Volume Dampf bilden. s. u. In diesem Falle erhält man das spec. Gew. des organischen Gases, wenn man, wie oben, die spec. Gewichte der gasförmigen Elemente addirt, und diese Summe durch 2 dividirt.

---

*) Ueber die Methoden, nach welchen das spec. Gew. der Dämpfe bestimmt wird, s. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 2, 135); — Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 33, 141); — Laurent (*Revue scientif.* 16, 375).

Das hinsichtlich des Gasvolums (I, 54) für dieses Handbuch Festgestellte ist hier ins Gedächtniss zurück zu rufen: Die Atome der Elemente sind im Gaszustand mit verschieden grossen Wärmehüllen umgeben; die der Schwefelatome sind die kleinsten; die der Sauerstoff-, Phosphor- und Arsen-Atome sind 3mal und die des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, Broms, Jods u. s. w. sind 6mal so gross; oder mit andern Worten: Ein Raum, welcher 1 . x At. Wasserstoff, Stickstoff, Chlor u. s. w. in Gasgestalt fasst, nimmt 2 . x At. Sauerstoff u. s. w. auf, und 6 . x At. Schwefel (immer in Gasgestalt bei gleicher Temperatur und Compression). — Nennt man hiernach das Wasserstoffgas u. s. w. 1-atomig, so ist das Sauerstoffgas 2-atomig und der Schwefeldampf 6-atomig. Vom Kohlenstoffdampf, der ohne Zweifel bei einer hinreichend starken Hitze existirt, wird hypothetisch angenommen, dass er zu den 1-atomigen Gasen gehört, wornach sich sein spec. Gew. zu 0,4160 berechnet, das der Luft = 1,0000. Viele andere Chemiker betrachten ihn als 2-atomig, von 0,8320 spec. Gew.

Es folgen hier einige Beispiele für die Berechnung des spec. Gewichts halbatomiger organischer Gase.

	Sumpfgas			Terpenthinöl			Weingeist		
	At.	Maass.	Dichte.	At.	Maaas.	Dichte.	At.	Maass.	Dichte.
C-Dampf	2	2	0,8320	20	20	8,3200	4	4	1,6640
H-Gas	4	4	0,2772	16	16	1,1088	6	6	0,4158
O-Gas							2	1	1,1093
Org. Verbind.	1	2	1,1092	1	2	9,4288	1	2	3,1891
Gasdichte			0,5546			4,7144			1,5945

Die 2 At. Sauerstoff im Weingeist treten, da das Sauerstoffgas 2-atomig ist, bloss als 1 Maass Gas auf. — Es sind also z. B. 2 At. C mit 4 At. H zu 1 At. Sumpfgas vereinigt, welches in Gasgestalt 2 Maasse einnimmt; diese 2 Maasse wiegen 1,1092, also 1 Maass 1,1092 : 2 = 0,5546 = spec. Gew. oder Gasdichte des Sumpfgases (das spec. Gew. der Luft = 1,0000 gesetzt). Hiernach nimmt 1 At. Sumpfgas einen 2mal grösseren Raum ein, als 1 At. Wasserstoffgas, oder ein Raum, der 1 . x Atome Wasserstoff fasst, hält nur ½ . x Atome Sumpfgas. Nennt man das Wasserstoffgas 1-atomig, so ist das Sumpfgas halbatomig.

Andere Chemiker nehmen das Atomgewicht des Wasserstoffs nur halb so gross an, und das spec. Gewicht des Kohlenstoffdampfs nicht zu 0,416, wie in diesem Handbuche, sondern zu 0,832 (wodurch er, wie das Sauerstoffgas, 2-atomig wird); hierdurch erhält obige Tabelle folgende Abänderung:

	Sumpfgas.			Terpenthinöl			Weingeist.		
	At.	Maass.	Dichte.	At.	Maass.	Dichte.	At.	Maass.	Dichte.
C-Dampf	2	2	1,6640	20	20	16,6400	4	4	3,3280
H-Gas	8	8	0,5544	32	32	2,2176	12	12	0,8316
O-Gas							2	2	2,2186
	1	4	2,2184	1	4	18,8576	1	4	6,3782
			0,5546			4,7144			1,5945

Bei dieser Betrachtungsweise treten die Elemente zu *vier* Maass organischem Gas zusammen; daher der häufig vorkommende Ausdruck, dass die meisten (oder alle) organischen Verbindungen 4 Volume Gas bilden. Unter einer organischen Verbindung von 4 Volumen Gas oder Dampf versteht man also nach dieser Betrachtungsweise dasselbe, wie nach diesem Handbuche unter einer organischen Verbindung, deren Gas oder Dampf halbatomig ist. Der Unterschied rührt daher, dass man bei der zuerst gegebenen Berechnungsweise das Volum von 1 At. organischer Verbindung in Gasgestalt mit dem Volum von 1 At. Wasserstoff in Gasform vergleicht, und bei der zuletzt gegebenen mit dem Volum von 1 At. Sauerstoff in Gasform.

Setzt man mit Dumas das Atomgewicht von O, C und H = 100 : 37,5 : 6,25 = 8 : 3 : ½, so bleibt das spec. Gew. des C-Dampfs = 0,416, und in

der Tabelle wird die Zahl der Maasse des Kohlenstoffdampfs verdoppelt, nämlich bei Sumpfgas 4 Maasse C-Dampf, bei Terpenthinöl 40, bei Weingeist 8.

Einige wenige organische Verbindungen liefern, statt der halbatomigen, 1-atomige Gase, nämlich das Cyan, der Aether, die Kohlensäure-Naphtha, und wenige andere Stoffe:

Cyan				Aether				Kohlensäure-Naphtha			
	At.	Maass.	Dichte.		At.	Maass.	Dichte.		At.	Maass.	Dichte.
C	2	2	0,8320	C	4	4	1,6640	C	5	5	2,0800
N	1	1	0,9706	H	5	5	0,3465	H	5	5	0,3465
				O	1	½	0,5546	O	3	1½	1,6639
	1	1	1,8026		1	1	2,5651		1	1	4,0904

Es bedarf hier keiner Division mit 2; die Summe der specifischen Gewichte der Elementargase ist = dem spec. Gewichte der organischen Verbindung in Gasgestalt. Solche Ausnahmen von der Regel lassen sich in den meisten Fällen allerdings durch Verdopplung des Atomgewichts beseitigen; so lässt sich der Aether schreiben: $C^8H^{10}O^2$, und die Kohlensäure-Naphtha: $C^{10}H^{10}O^6$ ($= 2C^4H^5O + 2CO^2$). Aber beim Cyan erscheint jedenfalls diese Verdopplung sehr unzweckmässig.

Sehr selten, und fast bloss bei einigen organischen Säuren, kommt der Fall vor, dass der Dampf einer organischen Verbindung bei gleichem Maasse $^2/_3$ so viel Atome hält, wie das Wasserstoffgas, wenn man die Dichte ihres Dampfes nahe über ihrem Siedpuncte bestimmt. Aber je weiter über den Siedpunct hinaus die Bestimmung erfolgt, desto mehr nähert sich durch unverhältnissmässig grössere Ausdehnung die Dichte immer genauer der des halbatomigen Gases.

Wenn man den Dampf der Essigsäure, $C^4H^4O^4$, als halbatomig betrachtet, so gibt die Berechnung folgendes spec. Gew. derselben:

	Maass	spec. Gew.
C-Dampf	4	1,6640
H-Gas	4	0,2772
O-Gas	2	2,2186
	2	4,1598
	1	2,0799

Aber DUMAS (*Ann. Pharm.* 27, 138) fand das spec. Gew. des Essigsäure-Dampfs = 2,74; wenn man die Zahl 4,1598 $^2/_3$mal nimmt, so erhält man 2,7732; hieraus schloss DUMAS, dass bei der Essigsäure eine andere Verdichtungsweise vorkomme, als bei den übrigen organischen Verbindungen, nicht auf 4 Volume, sondern auf 3 Volume. Eben so fand BINEAU (*Compt. rend.* 19, 767; auch *J. pr. Chem.* 33, 423) das spec. Gew. des Essigsäure-Dampfs bei 129 bis 132° = 2,78 bis 2,86. CAHOURS fand jedoch (*Compt. rend.* 19, 771; auch *J. pr. Chem.* 33, 427), dass bei stärkerer Erhitzung über den, 120° betragenden, Siedpunct hinaus die Anomalie verschwindet. Nach ihm ist das spec. Gew. des Essigsäure-Dampfs bei 148° = 2,75; aber bei 219° = 2,17; bei einer andern Probe Essigsäure betrug das spec. Gew. bei 231° 2,12. Dieses entspricht fast genau der obigen Berechnung. Endlich zeigte CAHOURS (*Compt. rend.* 19, 771; auch *J. pr. Chem.* 33, 427; ferner: *Compt. rend.* 20, 51; auch *N. J. Pharm.* 7, 129; auch *Pogg.* 65, 420), dass diese Anomalie verschwindet, wenn man das spec. Gew. des Dampfs wenigstens 100° über dem Siedpuncte der Essigsäure bestimmt; dicht über dem Siedpuncte ist, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt, die Dichte noch grösser, als sie bei einem $^2/_3$-atomigen Dampfe, oder einem Dampfe von 3 Volum, sein sollte. Diese Dichte nimmt mit der Steigerung der Hitze ab, bis der Dampf bei 250° die Dichte eines halbatomigen Gases erreicht hat, worauf er bei noch stärkerem Erhitzen diese Dichte beibehält.

Bei	125°	130°	140°	150°	160°	171°	190°	200°	219°	230°	250°	280°	300°	338°
Dichte	3,20	3,12	2,90	2,75	2,48	2,42	2,30	2,22	2,17	2,09	2,08	2,08	2,08	2,08

Aehnlich verhält sich die Buttersäure, $C^8H^8O^4$, bei 164° siedend. Das spec. Gew. ihres Dampfes, wenn man ihn als halbatomig betrachtet, berechnet sich zu 3,0505; aber er zeigt nach CAHOURS bei folgenden Temperaturen folgende Dichten:

bei	177°	208°	228°	249°	261°	290°	310°	330°
Dichte	3,68	3,44	3,22	3,10	3,07	3,07	3,07	3,07

Die Baldriansäure verhält sich der Buttersäure ähnlich, zeigt aber keine so starke Abweichungen. CAHOURS.

Der Dampf des bei 222° siedenden Aniscamphers, $C^{20}H^{12}O^2$, hat nach der Berechnung als halbatomiges Gas ein spec. Gew. von 5,1304. Aber CAHOURS fand:

bei	245°	260°	270°	325°	338°
Dichte	5,98	5,73	5,64	5,22	5,19

Auch Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, bei 99° siedend, zeigt nahe über ihrem Siedpuncte eine zu grosse Dampfdichte. Dieselbe berechnet sich, den Dampf als halbatomig genommen, zu 1,5946; aber DUMAS fand sie bei 115 bis 118° = 2,13 bis 2,14 und BINEAU bei 111° = 2,125.

Dagegen zeigen Holzgeist, Weingeist, Aether, Fuselöl und die meisten Naphtha-Arten schon dicht über ihrem Siedpuncte das spec. Gew. eines halbatomigen Gases. CAHOURS.

3. *Siedpunct.* Die organischen Verbindungen sind um so flüchtiger, je mehr Atome Wasserstoff, und je weniger Atome Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff sie enthalten. Von polymeren Verbindungen ist immer diejenige, deren zusammengesetztes Atom die kleinste Zahl der Elementaratome hält, die flüchtigste.

Eine Verbindung hat einen um x . 19° höheren Siedpunct, als eine andere Verbindung, wenn erstere bei übrigens gleicher Zusammensetzung x . C^2H^2 mehr enthält. KOPP.

Dieses zeigen folgende Beispiele:

		Siedp.	Differenz	Berechnung
$C^2H^2O^4$	= Ameisensäure	99°		
$C^4H^4O^4$	= Essigsäure	120°	19°	1 . 19 = 19°
$C^8H^8O^4$	= Buttersäure	164°	65°	3 . 19 = 57°
$C^{10}H^{10}O^4$	= Baldriansäure	175°	76°	4 . 19 = 76°
$C^{12}H^{12}O^4$	= Capronsäure	202°	103°	5 . 19 = 95°
$C^{16}H^{16}O^4$	= Caprylsäure	236°	137°	7 . 19 = 133°

Eben so:

		Siedp.	Differenz	Berechnung
$C^2H^4O^2$	= Holzgeist	60°		
$C^4H^6O^2$	= Weingeist	78°	18°	1 . 19 = 19°
$C^{10}H^{12}O^2$	= Fuselöl	132°	72°	4 . 19 = 76°

Vgl. SCHIEL (*Ann. Pharm.* 43, 107); FEHLING (*Ann. Pharm.* 53, 409).

Eben so nach MUSPRATT u. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 54, 16):

		Siedp.			Siedp.	Differenz
$C^{12}H^6$	= Benzol	86	$C^{14}H^8$	= Dracyl	106°	20°
$C^{12}H^7N$	= Anilin	182	$C^{14}H^9N$	= Toluidin	198°	16°

Eben so nach KOPP:

C H O		Siedp.	C H O		Siedp.	Differ.
4 6 2	Weingeist	78	10 12 2	Fuselöl	132	54
4 4 4	Essigsäure	118	10 10 4	Baldriansäure	175	57
8 8 4	Essignaphtha	74	14 14 4	Essigs. Amylen	131	57
8 8 4	Essignaphtha	74	14 14 4	Baldrian-Naphtha	131	57
C^4H^5J	Hydriod-Naphtha	65	$C^{10}H^{11}J$	Hydriod-Amylen	122	57

Da die zweite Reihe $3C^2H^2$ mehr hat, als die erste, so muss die Differenz des Siedpuncts 3 . 19 = 57 betragen, womit die Beobachtung fast ganz stimmt. KOPP.

Ziemlich entsprechend ist folgende Zusammenstellung:

	C	H	Siedp.	Berechnung.
				85° plus:
Benzol	12	6	85°	
Dracyl	14	8	106°	1 . 19 = 104°
Cumen	18	12	153°	3 . 19 = 142°
Cymen	20	14	175°	4 . 19 = 161°
Copaivaöl	30	24	260°	9 . 19 = 256°

Weniger gut passt folgende:

	C	H	Siedp.	Berechnung.
				39° plus:
Amylen	10	10	39°	
Oleen	12	12	55°	1 . 19 = 58°
Elaen	16	16?	110°	3 . 19 = 96°
Paramylen	20	20	160°	5 . 19 = 134°
Ceten	32	32	275°	11 . 19 = 248°

In diesen Verbindungen scheint C^2H^2 den Siedpunct um mehr als 19° zu erhöhen; SCHRÖDER nimmt hier 26° an, was aber, namentlich für das Ceten zu viel wäre.

Wäre die Zahl 19 für C^2H^2 überall richtig, so müsste die Differenz zwischen einem Gliede der Aethenreihe und einem entsprechenden Gliede der Mylenreihe überall 3 . 19 = 57 betragen, weil die Glieder der letzteren Reihe sich von denen der ersteren bloss durch 3 C^2H^2 mehr unterscheiden. Die Temperatur-Differenz beträgt aber oft mehr und variirt bei verschiedenen Gliedern:

Aethenreihe	Siedp.	Mylenreihe	Siedp.	Differenz.
$C^4H^6O^2$	22°	$C^{10}H^{10}O^2$	96°	74°
C^4H^5Cl	11°	$C^{10}H^{11}Cl$	102°	91°
$C^4H^6S^2$	36°	$C^{10}H^{12}S^2$	117°	81°
C^4H^5O,NO^3	16°	$C^{10}H^{11}O,NO^3$	96°	74°

Dieses von KOPP aufgefundene Gesetz, dass C^2H^2 mehr in einer Verbindung den Siedpunct um ungefähr 19° erhöht, findet sich vielfach bestätigt. Da jedoch diese Zahl bei der Vergleichung gewisser Verbindungen nicht genau herauskommt, so nimmt SCHRÖDER an, der Einfluss von C^2H^2 auf den Siedpunct betrage in mehreren Verbindungen, nämlich in den Weinnaphthen und Holznaphthen ungefähr 16°, dagegen in den Säuren 21°. KOPP leitet diese Abweichungen davon ab, dass der Siedpunct der verglichenen Verbindungen noch nicht hinreichend scharf bestimmt ist. Denn gewöhnlich wurden die Bedingungen zur genauen Bestimmung des Siedpuncts nicht eingehalten, wie gleicher Luftdruck von 0,76 Meter, Platindrath in der Flüssigkeit, Eintauchen des Thermometers, so dass die Röhre ganz von Dampf umgeben ist, der durch eine im Stöpsel der Flasche angebrachte Röhre entweicht.

In bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen erhöht jedes Doppelatom C, welches weiter hinzutritt, den Siedpunct um 35 bis 35,5°, und jedes Doppelatom H erniedrigt ihn um 15°. GERHARDT. Dieses stimmt ziemlich mit KOPP's Annahme überein, dass durch jedes C^2H^2, welches hinzutritt, der Siedpunct um 19° erhöht wird; denn 35 — 15 = 20.

Man kann hierbei vom Terpenthinöl, $C^{20}H^{16}$, ausgehen, welches bei 160° siedet; um von hier aus den Siedpunct eines andern Kohlenwasserstoffs von bekannter Zusammensetzung berechnen zu können, bestimmt man die Differenz von C^2 und H^2; so viel mal die Verbindung C^2 mehr oder weniger enthält, als das Terpenthinöl, so viel mal werden 35° dem Siedpunct des Terpenthinöls zugerechnet, oder davon abgezogen; und so viel mal die Verbindung H^2 mehr oder weniger enthält, so viel mal werden 15° vom Siedpunct abgezogen, oder hinzugerechnet.

Cymen, $C^{20}H^{14}$, hat z. B. 2 H weniger als das Terpenthinöl; dadurch wird der Siedpunct des Cymens um 15° erhöht; 160° + 15° = 175°. (Die Beobachtung gibt ebenfalls 175°. — Cumen, $C^{18}H^{12}$, hat 2 C und 4 H weniger als Terpenthinöl; 160 — 35 + 2 . 15 = 151. (Die Beobachtung gibt

153°.) — Naphthalin, $C^{20}H^8$, hat 8 H weniger als Terpenthinöl; 160 + 4 . 15 = 220. (Der beobachtete Siedpunct ist 221°.) — Styrol, $C^{16}H^8$, hält 4 C und 8 H weniger als Terpenthinöl; 160 — 2 . 35 + 4 . 15 = 150. (Die Beobachtung gibt 146°.)

Wenn diese Berechnung nicht bei allen Angaben des Siedpuncts passt, so rührt dieses theils daher, dass der Siedpunct unreiner Kohlenwasserstoffe bestimmt wurde, wie z. B. solcher, welche einen oxydirten Kohlenwasserstoff in kleiner Menge beigemischt halten, der den Siedpunct erhöht, theils daher, dass viele Kohlenwasserstoffe schon beim Kochen ihre Natur ändern unter Erhöhung des Siedpuncts, theils daher, dass die Bestimmung nicht mit aller Schärfe vorgenommen wurde. GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 14, 107; auch *J. pr. Chem.* 35, 300. — *Compt. rend. mensuels* 1, 77).

Eine Verbindung, welche C^4H^2 mehr, als eine andere, enthält, siedet um 52° höher. SCHRÖDER. — (Nach GERHARDT's Gesetz erhält man statt der Zahl 52 die Zahl 55, denn 2 . 35 — 15 = 55.)

		Siedp.	Differ.
Zimmtsäure	$C^{18}H^8O^4$	293°	54°
Benzoesäure	$C^{14}H^6O^4$	239°	
Zimmt-Naphtha	$C^{22}H^{12}O^4$	260°	51°
Benzoe-Naphtha	$C^{18}H^{10}O^4$	209°	
Cinnamen	$C^{16}H^8$	140°	54°
Benzol	$C^{12}H^6$	86°	

Eine Verbindung, welche von einer andern durch C^2O^4 mehr unterschieden ist, hat einen um 91° höheren Siedpunct. SCHRÖDER.

			Siedp.	Differ.
Kohlensäure-Naphtha	$2(C^4H^5O),C^2O^4$	$= C^{10}H^{10}O^6$	126°	91°
Aether (2 At.)	$C^8H^{10}O^2$	$= C^8H^{10}O^2$	35°	
Bernstein-Naphtha	$2(C^4H^5O),C^8H^4O^6$	$= C^{16}H^{14}O^8$	214°	91°
Essig-Amylnaphtha	$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$	$= C^{14}H^{14}O^4$	125°	
Benzoe-Holznaphtha	$C^2H^3O,C^{14}H^5O^3$	$= C^{16}H^8O^4$	198°	92°
Dracyl	$C^{14}H^8$	$= C^{14}H^8$	106°	

Der Siedpunct einer Säure liegt um 40° höher, als der des dieser Säure entsprechenden Alkohols, welcher sich von der Säure durch 2 H mehr und 2 O weniger unterscheidet. KOPP.

		Siedp.			Siedp.			Siedp.
Ameisensäure	$C^2H^2O^4$	99°	Essigsäure	$C^4H^4O^4$	120°	Baldriansäure	$C^{10}H^{10}O^4$	175°
Holzgeist	$C^2H^4O^2$	60	Weingeist	$C^4H^6O^2$	78	Fuselöl	$C^{10}H^{12}O^2$	132
Differenz		39			42			43

Dieselbe Differenz von 40° zeigt sich auch bei Cuminol, $C^{20}H^{12}O^2$, bei 220° siedend, und Camphogen, $C^{20}H^{14}$, bei 175° siedend, so wie bei Essignaphtha, $C^8H^8O^4$, bei 74° siedend, und Aether, $C^8H^{10}O^2$, bei 35° siedend, von welchen 2 Paaren die erstere Substanz immer 2 O mehr und 2 H weniger als die folgende hält. SCHRÖDER.

Der Siedpunct einer Säure liegt 63° höher, als der der Naphtha, die sie mit Holzgeist bildet; und 44° höher, als der der Naphtha, die sie mit Weingeist bildet. RIECKHER (*Ann. Pharm.* 46, 222); KOPP.

	Siedp. der Säure für sich.	Siedp. ihrer Holznaphtha.	Differ.	Siedp. ihrer Weinnaphtha.	Differ.
Ameisensäure	99°	37°	62	55°	44
Essigsäure	120	56	64	74	46
Buttersäure	164	102	62	110	54
Baldriansäure	175	114	61	133	42
Oxalsäure	216	161	55	183	33
Bernsteinsäure	235	198	37	214	21
Benzoesäure	239	198	41	209	30
Zimmtsäure	293	241	52	260	33

Hier zeigen sich allerdings einige starke Abweichungen, jedoch nur bei den Säuren, deren Siedpunct hoch liegt, und daher nicht genau bestimmbar ist. Kopp.

Naphtha-Arten, die mit einander metamer sind, haben einerlei Siedpunct. Kopp.

So siedet die Essig-Holznaphtha, $C^2H^3O,C^4H^3O^3$, bei 55,7°, die Ameisen-Weinnaphtha, C^4H^5O,C^2HO^3, bei 55,5°; die Ameisen-Amylnaphtha, $C^{10}H^{11}O,C^2HO^3$, bei 116° und die Baldrian-Holznaphtha, $C^2H^3O,C^{10}H^9O^3$, bei 114°; die Essig-Amylnaphtha, $C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$, bei 133,3,° und die Baldrian-Weinnaphtha, $C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$, bei 133,2°.

Der Siedpunct einer Säure liegt 81° höher, als der einer hiermit metameren Naphthaart, obgleich der Dampf der einen halbatomig ist, wie der der andern. Kopp.

		Siedp.	Differenz.
Essigsäure	$C^4H^4O^4$	120°	83°
Ameisen-Holznaphtha	C^2H^3O,C^2HO^3	37°	
Buttersäure	$C^8H^8O^4$	164°	90°
Essig-Naphtha	$C^4H^5O,C^4H^3O^3$	74°	
Baldriansäure	$C^{10}H^{10}O^4$	175°	73°.
Butter-Holznaphtha	$C^2H^3O,C^8H^7O^3$	102°	

Schröder (*Pogg.* 62, 184 u. 337; ausführlicher in dessen Schrift, Mannh. 1844) denkt sich die organischen Verbindungen aus Wasserstoff und aus binären Verbindungen, die er *Componenten* nennt, zusammengesetzt. Jeder dieser Componenten übt einen bestimmten erhöhenden oder erniedrigenden Einfluss auf den Siedpunct der Verbindung.

H^2, *Bihydrogen*, erniedrigt den Siedpunct um 3°. Alle übrige Componenten erhöhen den Siedpunct, und zwar H^2O^2, *Hydratwasser*, um 113,5; C^2O^2, *Kohlenoxyd*, um 57°; C^2O^4, *Kohlensäure*, um 90°; C^4H^2, *Formyl*, um 52°; C^2H^2, in der Gestalt von *Methylen*, um 21° und C^2H^2, in der Gestalt von *Elayl*, um 17°.

Man kann, um den Siedpunct irgend einer Verbindung zu berechnen, vom Benzol = $C^{12}H^6$ (= 3 . C^4H^2 = *Triformyl*) ausgehen. Da es bei 86° siedet, da ferner 3 . C^4H^3 den Siedpunct um 3 . 52° = 156° erhöhen müssen, so zieht man diesen Einfluss des Triformyls = 156° vom Siedpunct = 86° ab, und erhält — 70°. Zu diesen — 70° addirt man nun den Einfluss der Componenten der Verbindung, deren Siedpunct man sucht. Ist z. B. diese Verbindung Kautschen = C^8H^8, was aus 4 Methylen besteht, so addirt man 4 . 21 = 84° zu den — 70°, und erhält als Siedpunct des Kautschens + 14° (nach der Beobachtung 14,5°). — So ist Weingeist Bielalylhydrat = $2C^2H^2$ + H^2O^2; 2 . 17 + 113,5 = 147,5; 147,5 — 70 = + 77,5° = Siedpunct des Weingeists (Beobachtung 78°).

Um also den Siedpunct einer organischen Verbindung zu finden, hat man sie auf schickliche Weise in die angeführten Componenten zu zerlegen, den Einfluss derselben auf den Siedpunct zusammen zu zählen, und von dieser Summe 70° abzuziehen.

Die hiernach berechnete Tabelle gibt Resultate, welche sich der Beobachtung sehr nähern; nur ist nicht zu übersehen, dass je nach dem Bedürfnisse C^2H^2 bald als Methylen mit dem Einflusse von 21°, bald als Elayl mit dem Einflusse von 17°, bald sogar beide neben einander in der Verbindung angenommen wird; so wird z. B. Kartoffelfuselöl, $C^{10}H^{12}O^2$, betrachtet als Verbindung von C^2H^2, als Methylen, $4C^2H^2$, als Elayl, und H^2O^2; die damit innig verwandte Baldriansäure, $C^{10}H^{10}O^4$, dagegen als Verbindung von 2 Methylen und 2 Elayl mit C^2O^2 und H^2O^2. Dennoch geben nicht alle Verbindungen bei dieser Berechnungsweise ein erträgliches Resultat. So lässt sich das Aldehyd, $C^4H^4O^2$, entweder betrachten als C^4H^2 + H^2O^2, und die Berechnung ist dann: 52 + 113,5 — 70 = + 95,5°; oder es ist = C^2O^2 + C^2H^2 + H^2, welches die Rechnung gibt: 57 + 21 — 3 — 70 = + 5°. Also gibt

die Rechnung als Siedpunct des Aldehyds entweder 95,5° oder 5°, während die Beobachtung 21° gibt. Eben so gibt Aceton je nach den Componenten, welche man darin annimmt, bald bedeutend zu viel, bald zu wenig. Aber die Uebereinstimmung in vielen Fällen lässt vermuthen, dass diese Betrachtungsweise etwas Gegründetes enthält, was bleibt, wenn man sich auch die organischen Verbindungen nicht aus dergleichen Componenten zusammengesetzt vorstellt.

Das Missliche in der Annahme solcher Componenten hat neuerdings Schröder bewogen, den Einfluss, den sie auf den Siedpunct einer Verbindung haben sollen, auf deren Elemente überzutragen. Hiernach erniedrigt jedes Doppelatom Wasserstoff (H^2) den Siedpunct einer Verbindung um 10°; jedes Doppelatom Kohlenstoff (C^2) erhöht ihn um 31°; und jedes Doppelatom Sauerstoff (O^2) um 29°. Von der Summe dieser Einflüsse hat man wiederum 70° abzuziehen, um den Siedpunct einer Verbindung zu erhalten.

Diese Betrachtungsweise schliesst sich in mehreren Puncten der früheren an; nach der früheren erniedrigte H^2 den Siedpunct um 3°, nach dieser um 10°; nach der früheren erhöhte C^2O^2 um 57°, jetzt gibt C^2 31 und O^2 29, zusammen 60; früher erhöhte C^2O^4 um 90°, jetzt C^2 um 31 und 2 O^2 um 58, zusammen um 89°; früher erhöhte C^4H^2 um 52, jetzt gibt $2C^2$ + 62 und H^2 — 10, Summe 52; früher erhöhte C^2H^2 bald um 16, bald um 21°, jetzt erhöht es (31 — 10) um 21°. Nur bei H^2O^2 ist ein bedeutender Unterschied, sofern dieses früher um 113,5 erhöhte, jetzt bloss noch (29 — 10) um 19. Aber hierin liegt wohl vorzüglich der Grund, dass sich der neuen Berechnungsweise lange nicht so viele Verbindungen fügen, wie der früheren. Bei den Kohlenwasserstoffen erhält man befriedigende Zahlen. So gibt das Benzol, $C^{12}H^6$, welches bei 86° siedet (6 . 31 — 3 . 10 — 70) wirklich die Zahl 86; Dracyl, $C^{14}H^8$, welches bei 106° siedet, gibt (7 . 31 — 4 . 10 — 70) die Zahl 107; und Ceten, $C^{32}H^{32}$, welches bei 275° siedet, gibt (16 . 31 — 16 . 10 — 70) die Zahl 276°. — Aber bei den meisten Sauerstoff-Verbindungen weicht die Rechnung von der Beobachtung bedeutend ab. Zwar gibt der Aether, $C^8H^{10}O^2$, welcher bei 35° siedet, ein genügendes Resultat: $4C^2$ = 4 . 31 = 124; O^2 = 29; $5H^2$ = — 50; 124 + 29 — 50 = 103; 103 — 70 = 33°. Bei der Ameisensäure dagegen, die bei 99° siedet, gibt die Rechnung den Siedpunct zu 11° an, also 88 zu tief, und so findet es sich grösstentheils, dass bei Sauerstoff-haltigen Verbindungen der berechnete Siedpunct viel tiefer liegt (bisweilen um mehr als 100°), als der beobachtete. Schröder nimmt daher an, dass in gewissen Verbindungen, die Sauerstoff halten, dieser einen theils 2mal theils 4mal so grossen Einfluss übt, als in gewissen andern, d. h. dass O^2 den Siedpunct öfters, statt um 29°, um 58° oder 116° erhöhe.

Nach Löwig (*Pogg.* 66, 250) erniedrigt 1 H den Siedpunct einer Verbindung um 29,2°; 1 C erhöht ihn um 38,4°; 1 O, je nach der grösseren oder geringeren Verdichtung des O-Volums in der Verbindung, erhöht ihn um 28°, oder erniedrigt ihn um 8,4°. An der erhaltenen Summe wird weder 70, noch sonst eine Zahl abgezogen, u. s. w. — Hiernach müsste das Sumpfgas, je nachdem man es als C^2H^4 oder als CH^2 betrachtet, seinen Siedpunct schon bei — 40 oder bei — 20 haben (2 . 38,4 — 4 . 29,2 = — 40; oder: 38,4 — 2 . 29,2 = — 20). Das Benzol, $C^{12}H^6$, würde, statt bei 86°, bei 285,6 kochen (12 . 38,4 — 6 . 29,2 = 285,6) u. s. w. Vgl. Schröder (*Pogg.* 66, 250).

Die Siedpuncts-Frage ist bis jetzt bloss nach der Radicaltheorie, und nicht nach der Kerntheorie behandelt worden; es fragt sich, ob letztere nicht weiteren Aufschluss gewähren würde; ob nicht dadurch, dass man dem Einflusse des im Kern enthaltenen Wasserstoffs und Sauerstoffs einen andern Werth gäbe, als dem Wasserstoff und Sauerstoff ausserhalb des Kerns, ein *allgemeines* Gesetz auszumitteln wäre. Dass dieser Umstand von Bedeutung ist, ergibt sich aus Folgendem: Salicylige Säure und Benzoesäure haben dieselbe rohe Formel = $C^{14}H^6O^4$; aber erstere siedet bei 196°, letztere bei 239°; diese Differenz von 43° erscheint für einen Beobachtungsfehler zu gross, und dürfte so wie die übrigen grossen Verschiedenheiten beider Säuren aus einer

verschiedenen Constitution zu erklären sein. Bei der Benzoesäure nimmt LAURENT den Kern Benzen, $C^{14}H^{6}$, an, der mit 4 O ausserhalb des Kerns die Benzoesäure, $C^{14}H^{6},O^{4}$, bildet; die salicylige Säure führt er auf einen andern Stammkern, $C^{14}H^{8}$, zurück (der mit dem Dracyl identisch sein könnte). Ein hiervon abgeleiteter Kern, worin 2 H durch 2 O vertreten sind, $C^{14}H^{6}O^{2}$, bildet nun mit 2 O weiter die salicylige Säure $= C^{14}H^{6}O^{2},O^{2}$, welche in die Reihe der Aldehyde gehört, dem Bittermandelöl, $C^{14}H^{6},O^{2}$, vergleichbar, und die erst durch noch 2 O weiter in eine wirkliche, der Benzoesäure vergleichbare, Säure, die Salicylsäure, $C^{14}H^{6}O^{2},O^{4}$, verwandelt wird. Dass sich also in der Benzoesäure alle 4 At. O ausserhalb des Kerns befinden, in der salicyligen Säure dagegen 2 O im Kern und 2 ausserhalb, ändert die Eigenschaften und namentlich den Siedpunct, und es würde aus diesem Beispiel folgen, dass Sauerstoff innerhalb des Kerns den Siedpunct weniger erhöht, als ausserhalb. Es würde hierbei noch die Frage zu erörtern und vielleicht zu entscheiden sein, ob man, wie so eben nach LAURENT geschah, die Benzoesäure und die salicylige Säure zu schreiben hat: $C^{14}H^{6},O^{4}$ und $C^{14}H^{6}O^{2},O^{2}$, oder nach der (IV, 18 bis 19) gegebenen Entwicklung: $C^{14}H^{5}O,HO^{3}$ und $C^{14}H^{5}O^{3},HO$?

Beispielsweise folgt hier ein Versuch, den Siedpunct nach der ersteren dieser zwei Ansichten zu berechnen, der leidliche Resultate gibt. Es wird hierbei zuerst der Siedpunct des im Kern enthaltenen C und H nach GERHARDT's Methode (IV, 51 unten) festgestellt. Nach Berechnungen der Siedpuncte verschiedener Verbindungen wird weiter empirisch angenommen, O^{2} im Kern erhöhe den Siedpunct um 25°; die ersten O^{2} ausser dem Kern um 50° (in seltenen Fällen, wie bei Phänsäure, um 100°; die folgenden O^{2} ausser dem Kern um 100° (selten, wie bei der Benzoesäure, bloss um 59°). $H^{2}O^{2}$ ausserhalb des Kerns erhöhe den Siedpunct um 108°. Dem berechneten Siedpunct ist der beobachtete in einer Klammer vorgesetzt:

Ameisensäure, $C^{2}H^{2} + O^{4}$
$C^{2}H^{2}$ — 50°
O^{2} aussen + 50°
O^{2} aussen + 100°
(99°) + 100°

Holzgeist, $C^{2}H^{2} + H^{2}O^{2}$
$C^{2}H^{2}$ — 50°
$H^{2}O^{2}$ + 108°
(60°) + 58°

Essigsäure, $C^{4}H^{4} + O^{4}$
$C^{4}H^{4}$ — 30°
O^{2} aussen + 50°
O^{2} aussen + 100°
(120°) + 120°

Weingeist, $C^{4}H^{4} + H^{2}O^{2}$
$C^{4}H^{4}$ — 30°
$H^{2}O^{2}$ + 108°
(78°) + 78°

Aldehyd, $C^{4}H^{4} + O^{2}$
$C^{4}H^{4}$ — 30°
O^{2} aussen + 50°
(21°) + 20°

Buttersäure, $C^{8}H^{8} + O^{4}$
$C^{8}H^{8}$ + 10°
O^{2} aussen + 50°
O^{2} aussen + 100°
(164°) + 160°

Baldriansäure, $C^{10}H^{10}+O^{4}$
$C^{10}H^{10}$ 30°
O^{2} aussen 50°
O^{2} aussen 100°
(175°) 180°

Fuselöl, $C^{10}H^{10}+H^{2}O^{2}$
$C^{10}H^{10}$ 30°
$H^{2}O^{2}$ 108°
(132°) 138°

Capronsäure, $C^{12}H^{12}+O^{4}$
$C^{12}H^{12}$ 50°
O^{2} aussen 50°
O^{2} aussen 100°
(202°) 200°

Caprylsäure, $C^{16}H^{16}+O^{4}$
$C^{16}H^{16}$ 90°
O^{2} aussen 50°
O^{2} aussen 100°
(236°) 240°

Lacton, $C^{10}H^{8}O^{2}+O^{2}$
$C^{10}H^{8}$ 45°
O^{2} innen 25°
O^{2} aussen 50°
(92°) 120°

Metaceton, $C^{10}H^{10}+O^{2}$
$C^{10}H^{10}$ 30°
O^{2} aussen 50°
(84°) 80°

Mesitäther, $C^{12}H^{10} + O^{2}$
$C^{12}H^{10}$ 65°
O^{2} aussen 50°
(120°) 115°

Acrolein, $C^{6}H^{4} + O^{2}$
$C^{6}H^{4}$ 5°
O^{2} aussen 50°
(52°) 55°

Acrylsäure, $C^{6}H^{4} + O^{4}$
$C^{6}H^{4}$ 5°
O^{2} aussen 50°
O^{2} aussen 100°
(über 100°) 155°

Pyrogallussäure, $C^{12}H^{6}O^{2}+O^{4}$
$C^{12}H^{6}$ 95°
O^{2} innen 25°
O^{4} aussen 100°
(210°) 220°

Phänsäure, $C^{12}H^{6}+O^{2}$
$C^{12}H^{6}$ 95°
O^{2} aussen 100°
(188°) 195°

Salicylige Säure, $C^{14}H^{6}O^{2}+O^{2}$
$C^{14}H^{6}$ 130°
O^{2} innen 25°
O^{2} aussen 50°
(196°) 205°

Benzoesäure, $C^{14}H^{6}+O^{4}$
$C^{14}H^{6}$ 130°
O^{4} aussen 100°
(239°) 230°

Bittermandelöl, $C^{14}H^{6}+O^{2}$
$C^{14}H^{6}$ 130°
O^{2} aussen 50°
(180°) 180°

Zimmtsäure, $C^{18}H^{8}+O^{4}$
$C^{18}H^{8}$ 185°
O^{4} aussen 100°
(290°) 285°

Camphersäureanhydrid, $C^{20}H^{14}O^{4} + O^{2}$
$C^{20}H^{14}$ 175°
O^{4} im Kern 50°
O^{2} aussen 50°
(über 270°) 275°

Campholsäure, $C^{20}H^{18} + O^{4}$
$C^{20}H^{18}$ 145°
O^{4} aussen 100°
(250°) 245°

Pyroguajaksäure, $C^{14}H^{8} + O^{4}$
$C^{14}H^{8}$ 115°
O^{4} aussen 100°
(210°) 215°

Cuminsäure, $C^{20}H^{12} + O^{4}$
$C^{20}H^{12}$ 190°
O^{4} aussen 100°
(über 250°) 290°

Pyroterebylsäure, $C^{12}H^{10}+O^{4}$
$C^{12}H^{10}$ 65°
O^{2} aussen 50°
O^{2} aussen 100°
(über 200°) 215°

Nelkensäure, $C^{20}H^{12}O^{2}+O^{2}$
$C^{20}H^{12}$ 190°
O^{2} innen 25°
O^{2} aussen 50°
(243°) 265°

Cumarin, $C^{18}H^{6}O^{2}+O^{2}$
$C^{18}H^{6}$ 200°
O^{2} innen 25°
O^{2} aussen 50°
(270°) 275°

Anisol, $C^{14}H^{8}+O^{2}$
$C^{14}H^{8}$ 115°
O^{2} aussen 50°
(über 150°) 165°

Hydranisyl, $C^{16}H^{8}O^{2}+O^{2}$
$C^{16}H^{8}$ 150°
O^{2} innen 25°
O^{2} aussen 50°
(254°) 225°

Cuminol und Aniscampher, $C^{20}H^{12}O^{2}$
$C^{20}H^{12}$ 190°
O^{2} innen 25°
(220) u. (222°) 215°

Petersiliencampher, $C^{20}H^{12}O^{4} + O^{2}$
$C^{20}H^{12}$ 190°
O^{4} im Kern 50°
O^{2} aussen 50°
(300°) 290°

Pfeffermünzcampher, $C^{20}H^{20} + O^{2}$
$C^{20}H^{20}$ 130°
O^{2} aussen 50°
(213°) 180°

Gemeiner Campher, $C^{20}H^{16}O^{2}$
$C^{20}H^{16}$ 160°
O^{2} innen 25°
(204°) 185°

Oder? $C^{20}H^{16}+O^{2}$
$C^{20}H^{16}$ 160°
O^{2} aussen 50°
(204°) 210°

Cajeputöl, $C^{20}H^{18}O^{2}$
$C^{20}H^{18}$ 145°
O^{2} im Kern 25°
(173°) 170°

Furfurol, $C^{10}H^{4}O^{2} + O^{2}$
$C^{10}H^{4}$ 75°
O^{2} innen 25°
O^{2} aussen 50°
(162°) 150°

Carvacrol, $C^{24}H^{18}O^{2}$
$C^{24}H^{18}$ 215°
O^{2} im Kern 25°
(232°) 240°

Wenn auch diese Berechnungsweise bei den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen ziemlich befriedigend erscheinen möchte, so ist sie es doch nicht bei vielen andern; zum Theil wohl, weil deren Zusammensetzung oder Siedpunct nicht richtig bestimmt ist, zum Theil aber auch, weil sich die Berechnungsweise nicht für gewisse Verbindungen eignet, für welche vielleicht noch besondere Gesetze anzunehmen wären. Dieses ist z. B. der Fall mit Holzäther, Weinäther und Mylenäther, mit Aceton und einigen damit verwandten Verbindungen, mit Lignon und dessen Zersetzungsproducten u. s. w.

Sollte es aber auch gelingen, bei dieser oder einer andern Berechnungsweise die meisten Schwierigkeiten wegzuräumen, so muss es immerhin dahin gestellt bleiben, ob es jemals gelingen wird, die Aufgabe, den Siedpunct aus der Zusammensetzung zu berechnen, völlig zu lösen: die vielen Oele von der Formel $C^{20}H^{16}$ haben einen Siedpunct, der zwischen 156° (Tereben) und zwischen 173° (Carven) schwankt. Da mit diesem verschiedenen Siedpunct auch das spec. Gewicht, der Geruch, das optische und chemische Verhalten (z. B. das gegen salzsaures Gas) variiren, so lassen sich diese Abweichungen nicht bloss von Unreinheit der Oele und Beobachtungsfehlern ableiten, sondern wir sind zu der Annahme genöthigt, dass sich in demselben Kerne die 20 C und

16 H auf verschiedene Weise zusammenfügen können; da nun diese verschiedene Art der Zusammenfügung und der Einfluss, den dieselbe auf Siedpunct u. s. w. ausübt, unbekannt bleiben möchte, so kann auch die Berechnung des Siedpuncts, selbst wenn sie von den richtigsten Grundlagen ausginge, nicht bei allen Verbindungen ein scharfes Resultat geben.

Auch einige andere Verbindungen zeigen bei gleicher Zusammensetzung einen verschiedenen Siedpunct, wie Maleinsäure und Fumarsäure; doch sprechen hier noch andere Gründe für eine Verdopplung des Atomgewichts der Fumarsäure.

Nach einigen Thatsachen scheint es, dass der Stickstoff den Siedpunct der Verbindungen viel mehr erhöht, als der Kohlenstoff und Sauerstoff, und dass 1 N an der Stelle von 1 H eine Erhöhung von etwa 100° hervorbringt. So siedet Benzol, $C^{12}H^6$, bei 86°; die Verbindung $C^{12}H^8$ würde bei noch niedrigerer Temperatur sieden; aber der Siedpunct des Anilins, $C^{12}H^7N$, liegt bei 182°; das Elaen (wohl $C^{16}H^{16}$) siedet bei 110°; das Coniin, $C^{16}H^{15}N$, bei 212°. Diese stark fixirende Kraft des Stickstoffs und des Sauerstoffs in den organischen Verbindungen bei ihrer übrigens so grossen Elasticität ist sehr auffallend.

4. *Lichtverhältnisse.* — *Farbe.* Die meisten organischen Verbindungen sind farblos, selbst solche, welche die grösste Zahl von Kohlenstoffatomen halten; einige, welche jedoch wenigstens 14 At. Kohlenstoff halten, die *organischen Farbstoffe*, sind nicht nur für sich lebhaft gefärbt, sondern auch in ihren meisten Verbindungen mit farblosen Stoffen.

Die *lichtbrechende Kraft* organischer Flüssigkeiten ist um so grösser, je specifisch schwerer und je dickflüssiger sie sind; je mehr in Kohlenwasserstoffen der Kohlenstoff über den Wasserstoff vorwaltet, und je weniger in Sauerstoff-haltenden Verbindungen dieser beträgt. Haben zwei oder mehrere isomere, polymere oder metamere Verbindungen dieselbe Dichte und Consistenz, so zeigen sie dieselbe lichtbrechende Kraft; im entgegengesetzten Falle bricht die dichtere oder dickflüssigere Verbindung das Licht am stärksten.

Das Genauere s. bei Becquerel u. Cahours (*Compt. rend.* 11, 876; auch *Pogg.* 51, 427; auch *J. pr. Chem.* 23, 129); und bei Deville (*Compt. rend.* 11, 865; auch *J. pr. Chem.* 23, 134).

Kreispolarisation. Einige farblose oder sehr schwach gefärbte organische Flüssigkeiten, wie Terpenthinöl, oder Lösungen gewisser fester Stoffe in Wasser und andern, nicht für sich wirkenden Flüssigkeiten, z. B. die Lösungen von Weinsäure, Dextrin, den Zuckerarten und mehreren natürlichen Alkaloiden in Wasser, zeigen, wie Biot entdeckte, ein eigenthümliches Verhalten gegen das durch sie fallende polarisirte Licht; sie besitzen gegen dasselbe ein *Rotationsvermögen*, je nach ihrer Natur entweder nach rechts oder nach links; oder sie bewirken eine *Circularpolarisation* oder *Kreispolarisation*, oder eine *Rotation* oder *Drehung* der *Polarisationsebene* nach rechts oder nach links. Diese Rotation findet bei derselben Materie immer um dieselbe Zahl von Graden statt, wenn die Schicht der Flüssigkeit, durch welche das polarisirte Licht zu fallen hat, und zugleich die Concentration der Lösung dieselbe ist; mit grösserer Dicke der Flüssigkeitsschicht und grösserer Concentration nimmt die Zahl der Grade bei derselben Materie zu. Da nun die

meisten übrigen Flüssigkeiten und die meisten in Wasser, Weingeist u. s. w. gelösten Stoffe sich ganz indifferent gegen den polarisirten Lichtstrahl verhalten, so kann man mittelst der Circularpolarisation die Gegenwart von Weinsäure, Zuckerarten u. s. w. in Flüssigkeiten entdecken. Man kann ferner die Stoffe im flüssigen Zustande von einander unterscheiden, da der eine, wie Weinsäure, eine Rotation bewirkt, der andere, wie die mit der Weinsäure isomere Traubensäure, nicht; da der eine eine Rotation nach rechts bewirkt, der andere nach links; da der eine bei gleicher Schichtdicke und Concentration die Rotation nach einer grösseren Zahl von Graden bewirkt, der andere nach einer geringeren. Man kann, wenn die Natur des gelösten Stoffes bekannt ist, aus der Stärke dieser Rotation bei gleicher Dicke der Schicht die Concentration der Lösung berechnen. Es gelingt sogar, durch Prüfung dieser Eigenschaft eine Verschiedenheit zwischen zwei Verbindungen aufzufinden, die man nach ihren übrigen Eigenschaften und chemischen Verhältnissen für identisch halten muss, z. B. gewisse Arten von Terpenthinöl und von Zucker in verschiedenen isomeren Zuständen, in welchen sie theils eine Rotation nach rechts, theils nach links, theils keine zeigen.

Biot (*Ann. Chim. Phys.* 52, 58; auch *Schw.* 68, 151; auch *Pogg.* 28, 165; auch *Ann. Pharm.* 7, 257. — *Ann. Chim. Phys.* 64, 401; 69, 22. — *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 11. — *Compt. rend.* 15, 528 u. 619; 21, 1. — *N. J. Pharm.* 4, 350.

Der von Ventzke (*J. pr. Chem.* 25, 65) für die Beobachtung der Kreispolarisation angewendete Apparat besteht in Folgendem: Ein horizontal liegender Tubus ist an beiden Enden mit einem Nicol'schen Prisma verbunden; das Prisma am hinteren Ende ist unbeweglich, und auf den hellsten Theil einer Argandschen Lampe gerichtet; das Prisma am vorderen Ende, durch welches man gegen das Licht sieht, lässt sich um die Axe des Tubus drehen, und ist mit einem Zeiger verbunden, welcher sich auf einer, das vordere Ende des Tubus umgebenden, in Grade eingetheilten Scheibe dreht, bei welcher 0° mitten über dem Mittelpunct, und 180° mitten unter demselben verzeichnet ist. Sieht man durch den leeren Tubus gegen das Argandsche Licht oder Sonnenlicht, und dreht das vordere Prisma einmal herum, so zeigen sich 2 eng begränzte Puncte, wo alles Licht verschwindet. Der Zeiger wird so befestigt, dass er 0° und 180° bei den 2 Puncten zeigt, bei welchen völlige Dunkelheit eintritt. Man bringt in den Tubus eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz gefüllte Glasröhre, 0,234 Meter lang, an beiden Enden mit einer darauf geschrobenen Glasplatte verschlossen, so dass die Strahlen der Lampe erst durch das hintere Nicol'sche Prisma, dann durch die 0,234 M. lange Flüssigkeits-Schicht, dann durch das vordere Prisma ins Auge gelangen. Hat die Flüssigkeit kein Rotationsvermögen, z. B. Wasser, so zeigt sich wie zuvor, wenn der Zeiger auf 0 gestellt ist, völlige Dunkelheit; hat sie ein Rotationsvermögen, so sieht man das Licht der Flamme. Dreht man nun das vordere Prisma nebst dem Zeiger von 0 nach rechts herum, so erscheinen, falls die Flüssigkeit die Kreispolarisation nach rechts hervorbringt, nach einander Hellblau, Dunkelblau, Violett, Purpur, Roth, Orange; zeigt sich diese Reihenfolge, wenn man nach links dreht, so findet Circularpolarisation nach der Linken statt. In beiden Fällen hört man mit dem Drehen auf, wenn das reine, zwischen Purpur und Orange liegende Roth erscheint, und liest die Grade ab, welche der Zeiger, von 0 an gerechnet, angibt. Um diese Zahl von Graden zeigt die untersuchte Flüssigkeit die Kreispolarisation entweder nach rechts oder nach links.

5. *Physiologische Verhältnisse.* Alle flüchtige organische Verbindungen sind durch, meistens starken, *Geruch* ausgezeichnet. —

Flüchtige Säuren, flüchtige Oele, Campherarten, geistige Flüssigkeiten; nur schwachen Geruch zeigen Sumpfgas und ölerzeugendes Gas.

Die organischen Verbindungen zeigen theils keinen *Geschmack*, wie Gummi, Stärkmehl, Holzfaser, Eiweiss u. s. w., theils einen sauren Geschmack (die meisten Säuren), oder einen herben (Gerbstoff), süssen (Zucker, Glycerin, Leimsüss), bittern (Bitterstoffe, narkotische und viele scharfe Stoffe, so wie viele Harze), scharfen (scharfe Oele und Campherarten, scharfe Harze, scharfe Alkaloide), oder feurigen (geistige Flüssigkeiten, flüchtige Oele, Campherarten).

In ihrer medicinischen Wirkung auf den Körper zeigen sie ebenfalls die grössten Verschiedenheiten, und es erregt die höchste Verwunderung, dass dieselben Elemente, je nach dem Verhältniss, nach welchem sie in die organische Verbindung eingehen, bald Nahrungsmittel, bald Arzneimittel und Gifte, bald unverdauliche und wirkungslose Stoffe liefern.

Verschiedenheit der Eigenschaften bei scheinbar gleicher Zusammensetzung.

Es gibt sehr viele organische Verbindungen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung abweichende physikalische und chemische Verhältnisse zeigen. Diese Abweichungen sind von der Isomerie, Polymerie und Metamerie (I, 103 bis 106) abzuleiten.

Isomerie.

Viele flüchtige Oele sind nach der Formel: $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt, zeigen sich aber unter einander verschieden in spec. Gewicht, Siedpunct, Circularpolarisation, Geruch, Geschmack, in der Menge von salzsaurem Gas, welches sie zu verschlucken vermögen, und in der flüssigen oder starren Natur der erzeugten salzsauren Verbindung, in der auflösenden Kraft auf Kautschuk u. s. w. So ist das Terpenthinöl schon aus 2 solchen isomeren Oelen zusammengesetzt, und diese lassen sich durch Einwirkung von Hitze, Salzäure u. s. w. wieder in andere isomere Modificationen überführen. Auch gehört zu diesen Oelen $C^{20}H^{16}$: das Citronenöl (Siedp. 146°), das neutrale Nelkenöl (Dichte 0,918. Siedp. 142°), das Oel des Elemiharzes (Dichte 0,852, Siedp. 166°), das Carven (Siedp. 173°) und mehrere andere.

Das krystallische Eugenin und das saure Nelkenöl (Nelkensäure) haben beide die Formel $C^{20}H^{12}O^{4}$.

Das Cuminol, das Esdragonöl, das Fenchelöl und der Aniscampher sind $C^{20}H^{12}O^{2}$, und sie lassen sich durch Behandeln mit Vitriolöl, Chlorzink u. s. w. noch in 3 andere ölige, campherartige oder harzige isomere Verbindungen überführen.

Die Formel der Itakonsäure ist, wie die der Citrakonsäure = $C^{10}H^{6}O^{8}$, aber die Salze beider Säuren zeigen Verschiedenheiten.

Eben so sind isomer: Weinsäure und Traubensäure = $C^{8}H^{6}O^{12}$. Nicht nur ihre Verbindungen mit Wasser und Basen zeigen sich verschieden, sondern die in Wasser gelöste Weinsäure zeigt Kreispolarisation, die Traubensäure nicht.

Schleimsäure, $C^{12}H^{10}O^{16}$, welche nicht in Weingeist löslich ist,

geht beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in die damit isomere, in Weingeist lösliche Paraschleimsäure über, und beide sind isomer mit Zuckersäure.

Auch scheinen hierher zu gehören: Brenzschleimsäure und Pyromekonsäure = $C^{10}H^{4}O^{6}$; — Ampelinsäure und Salicylsäure, $C^{14}H^{6}O^{6}$; — Aethalsäure und Palmitinsäure = $C^{32}H^{32}O^{4}$; — Oelsäure und Elaidinsäure = $C^{36}H^{34}O^{4}$; — Pininsäure und Sylvinsäure = $C^{40}H^{30}O^{4}$.

Furfuramid und Furfurin sind beide $C^{30}H^{12}N^{2}O^{6}$. Ersteres zerfällt bei der Behandlung mit Säuren in Ammoniaksalz und Furfurol, und verwandelt sich in Berührung mit wässrigem Kali in das isomere Furfurin, welches nicht mehr durch Säuren zersetzt wird, sondern eine Salzbasis ist und sich mit ihnen zu Salzen vereinigt.

Salicylige Säure ist: $C^{14}H^{6}O^{2},O^{2}$, und Benzoesäure: $C^{14}H^{6},O^{4}$.

Das krystallische Saligenin und die ganz davon abweichende ölige Pyroguajaksäure sind beide $C^{14}H^{8}O^{4}$; ersteres ist vielleicht $C^{14}H^{6}O^{2},H^{2}O^{2}$, letztere $C^{14}O^{8},O^{4}$.

Arabisch Gummi, Dextrin, Milchzucker, Stärkmehl und Holzfaser haben alle im für sich gut getrockneten Zustande die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$, oder $C^{24}H^{20}O^{20}$. Vielleicht ist dies ein Fall von Polymerie, indem die eine Verbindung etwa ist $C^{12}H^{10}O^{10}$, die andere $2(C^{12}H^{10}O^{10})$ u. s. w.

Butyron und Oenanthol sind $C^{14}H^{14}O^{2}$.

Metaceton und Valeral sind $C^{10}H^{10}O^{2}$. — Man kann diesen Fall aber auch zu den Metamerien zählen, wenn man das Metaceton als eine Verbindung zweiter Ordnung = $C^{6}H^{6}O^{2},C^{4}H^{4}$, ansieht (IV, 40, unten). Hierfür spricht der Umstand, dass das Metaceton durch Chromsäure nicht in Baldriansäure, sondern in Metacetonsäure, $C^{6}H^{6}O^{4}$, und in Essigsäure, $C^{4}H^{4}O^{4}$, verwandelt wird. — Dasselbe gilt auch vom vorigen Falle.

Höchst wahrscheinlich sind diese Isomerien von einer verschiedenen gegenseitigen Stellung der Atome abzuleiten.

Polymerie.

Man nimmt hierbei an, dass das Atom der einen organischen Verbindung eine grössere Zahl von einfachen Atomen enthält, als das der andern, dass z. B. das At. der einen Verbindung $1 . (C^{x}H^{y}O^{z})$ hält, das einer zweiten $2 . (C^{x}H^{y}O^{z})$, das einer dritten $4 . (C^{x}H^{y}O^{z})$, das einer vierten $6 . (C^{x}H^{y}O^{z})$ u. s. w. Zu dieser Annahme ist man in vielen Fällen vermöge der Entstehung und vermöge des Siedpuncts und der Gasdichte solcher Verbindungen berechtigt. Da z. B. Schwefelsäure den Weingeist, $C^{4}H^{6}O^{2}$, durch Entziehung von $H^{2}O^{2}$ in ölerzeugendes Gas verwandelt, so darf man vermuthen, dass es = $C^{4}H^{4}$ ist; und das aus dem Aethal, $C^{32}H^{34}O^{2}$, durch Phosphorsäure erzeugte Ceten darf man hiernach als $C^{32}H^{32}$ betrachten. Da ferner der Siedpunct einer Verbindung um so höher liegt, nach einem bestimmten Gesetze steigend, je mehr einfache Atome gleicher Art deren Atom zusammensetzen (IV, 50 bis 56), so gibt dies einen Haltpunct, die Zahl zu finden, mit welcher die Atomzahl einer flüchtigeren Verbindung zu multipliciren ist, um die einer fixeren Verbindung zu erhalten. Da endlich z. B. die Gasdichte des flüchtigsten Brenzöls 2mal so gross ist, als die des ölerzeugenden Gases, $C^{4}H^{4}$, so nimmt man in 1 At. des ersteren eine 2mal so grosse Zahl einfacher Atome an, $C^{8}H^{8}$, wodurch man wieder ein halbatomiges Gas erhält.

Sehr viele Verbindungen halten Kohlenstoff und Wasserstoff zu einer gleichen Atomzahl, also 6 Th. C auf 1 Th. H, oder 85,714 Proc. C auf 14,286 H. Hierher gehören: Methylengas (Palen), C^2H^2; ölerzeugendes Gas (Aethen), C^4H^4; FARADAY's flüchtigstes Brenzöl, C^8H^8; Amylen, $C^{10}H^{10}$; Oleen, $C^{12}H^{12}$; Naphthen (des Steinöls) und Elaen, $C^{16}H^{16}$; Paramylen, $C^{20}H^{20}$; Ceten, $C^{32}H^{32}$. Auch gehören hierher Kautschen, Weinöl, Weincampher, Rosencampher, Aurad, Hatschettin, Ozokerit und Kautschuk, bei denen es aber an Haltpuncten fehlt, um die Zahl der einfachen Atome bestimmen zu können. — Bei der Destillation von Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^2$, mit trockner Phosphorsäure geht zuerst das bei 39° siedende Amylen über, dann das bei 160° siedende Paramylen, $C^{20}H^{20}$, von doppelter Gasdichte, und endlich bei noch stärkerer Hitze ein Oel von fast 4facher Gasdichte, also wohl $C^{40}H^{40}$.

3 At. Kohlenstoff auf 1 Wasserstoff, oder 18 Th. C auf 1 H, oder 94,74 Proc. C auf 5,26 H finden sich im Chrysen, $C^{24}H^8$, und Idrialin, $C^{30}H^{10}$.

Das Verhältniss von 5 At. Kohlenstoff auf 2 At. Wasserstoff findet sich im Naphthalin, $C^{20}H^8$, im Anthracen, $C^{30}H^{12}$, und im Pyren.

Das Cyan ist C^2N; das Paracyan, in welches das Cyan des Cyan-Quecksilbers beim Erhitzen zum Theil übergeht, wohl C^6N^3.

Die Cyansäure ist C^2NHO^2; die Cyanursäure ist wahrscheinlich $C^6N^3H^3O^6$; ausserdem hat auch die unlösliche Cyanursäure dieselbe procentische Zusammensetzung.

Das flüchtige Chlorcyan ist C^2NCl; das fixere ist wahrscheinlich $C^6N^3Cl^3$.

Der gasförmige Holzäther ist C^2H^3O; der Weingeist $C^4H^6O^2$.

Das Aldehyd, $C^4H^4O^2$, verwandelt sich beim Aufbewahren bisweilen in Krystalle, die bald schmelzbar sind, bald nicht. Diese sind vielleicht $C^8H^8O^4$ und $C^{12}H^{12}O^6$.

Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$, geht bei längerer Berührung mit Kalilauge in Benzoin, $C^{28}H^{12}O^4$, über.

Acrolein und Mesitaldehyd, in ihren Eigenschaften höchst verschieden, haben beide die Formel $C^6H^4O^2$; doch ist das viel fixere Mesitaldehyd wohl richtiger durch die Formel $C^{12}H^8O^4$ auszudrücken.

Der Maleinsäure, Fumarsäure und Akonitsäure kann man die Formel geben: $C^4H^2O^4$; aber, nach ihrer verschiedenen Flüchtigkeit zu urtheilen, ist die Maleinsäure wahrscheinlich $C^4H^2O^4$, die Fumarsäure $C^8H^4O^8$ und die Akonitsäure $C^{12}H^6O^{12}$.

Die 1-basische Angelicasäure ist $C^{10}H^8O^4$, und die 2-basische Camphersäure ist $C^{20}H^{16}O^8$.

Metamerie.

1. Indem 2 organische Verbindungen zusammentreten, entsteht oft eine zusammengesetzte Verbindung, welche dieselbe Zahl von Atomen C, H und O enthält, wie die aus 2 andern organischen Verbindungen gebildete Verbindung.

Ameisen-Naphtha ist isomer mit Essig-Holznaphtha.

Es bildet:		C	H	O
Weingeist — 1 Wasser = $C^4H^6O^2$ — HO	=	4	5	1
mit Ameisensäure — 1 Wasser = $C^2H^2O^4$ — HO	=	2	1	3
Ameisen-Naphtha	=	6	6	4

Es bildet:		C	H	O
Holzgeist — 1 Wasser = $C^2H^4O^2$ — HO	=	2	3	1
mit Essigsäure — 1 Wasser = $C^4H^4O^4$ — HO	=	4	3	3
Essig-Holznaphtha	=	6	6	4

Eben so hat Anis-Holznaphtha = $C^2H^3O,C^{16}H^7O^5$ dieselbe Atomzahl, wie Salicyl-Naphtha = $C^4H^5O,C^{14}H^5O^5$. Andere hierhes gehörige Beispiele s. unter 2.

2. Ein Atom einer zusammengesetzten organischen Verbindung kann dieselbe Atomzahl der verschiedenen Elemente enthalten, wie 1 oder 2 Atome einer einfachen organischen Verbindung.

Cyansaures Ammoniak, NH^3,C^2NHO^2, hat dieselbe Atomzahl, wie Harnstoff, $C^2H^4N^2O^2$.

Oxal-Holznaphtha, C^2H^3O,C^2O^3 (oder $C^4H^6O^2,C^4O^6$), wie Bernsteinsäure, $C^4H^3O^4$ (oder $C^8H^6O^8$).

Ameisen-Holznaphtha, C^2H^3O,C^2HO^3, wie Essigsäure, $C^4H^4O^4$.

Ameisen-Naphtha, C^4H^5O,C^2HO^3, und Essig-Holznaphtha, C^2H^3O, $C^4H^3O^3$, wie Metacetonsäure, $C^6H^6O^4$.

Essig-Naphtha, $C^4H^5O,C^4H^3O^3$, wie Buttersäure, $C^8H^8O^4$, und wie 2 Aldehyd, $2(C^4H^4O^2)$; eben so Chlor-Essignaphtha, C^4Cl^5O, $C^4Cl^3O^3$, wie 2 Chloraldehyd, $2(C^4Cl^4O^2)$.

Baldrian-Amylnaphtha, $C^{10}H^{11}O$, $C^{10}H^9O^3$, wie 2 Valeral, $2(C^{10}H^{10}O^2)$.

Butter-Holznaphtha, $C^2H^3O,C^8H^7O^3$, wie Baldriansäure, $C^{10}H^{10}O^4$.

Butter-Naphtha, $C^4H^5O,C^8H^7O^3$, Ameisen-Amylnaphtha, $C^{10}H^{11}O$, C^2HO^3, und Baldrian-Holznaphtha, $C^2H^3O,C^{10}H^9O^3$, wie Capronsäure, $C^{12}H^{12}O^4$.

Capron-Holznaphtha, $C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^3$, und Baldrian-Naphtha, $C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$, wie Oenanthylsäure, $C^{14}H^{14}O^4$.

Oenanthyl-Holznaphtha, $C^2H^3O,C^{14}H^{13}O^3$, und Capron-Naphtha, $C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$, wie Caprylsäure, $C^{16}H^{16}O^4$.

Baldrian-Amylnaphtha, $C^{10}H^{11}O$, $C^{10}H^9O^3$, wie Caprinsäure, $C^{20}H^{20}O^4$ und wie 2 Valeral = $2C^{10}H^{10}O^2$.

Salicyl-Holznaphtha, $C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$, wie Anissäure, $C^{16}H^8O^6$.

Solche unter 2. aufgeführte metamere Verbindungen können im elastischen Zustande dasselbe spec. Gew. zeigen, aber im tropfbaren Zustande haben sie ein verschiedenes, so wie einen verschiedenen Siedpunct, sofern spec. Gew. und Siedpunct bei den Naphthaarten niedriger liegen, als bei den Säuren, mit welchen sie die Atomzahl gemein haben.

3. Ein ganz eigenthümlicher Fall von Metamerie oder Isomerie, dadurch hervorgebracht, dass der Stickstoff in der Verbindung bald als solcher, bald als Amid, bald als Untersalpetersäure vorkommt, ist folgender: $C^{14}H^7NO^4$ ist die rohe Formel von Anthranilsäure, Benzaminsäure, Salicylamid und Nitrotoluid; aber die rationelle Formel der Anthranilsäure ist: $C^{14}H^7NO^4$; die der Benzaminsäure; $C^{14}H^5Ad,O^4$: die des Salicylamids: $C^{14}H^5AdO^2,O^2$, und die des Nitrotoluids: $C^{14}H^7X$.

IV. *Zersetzungen und Umwandlungen der organischen Verbindungen.*

Man darf annehmen, dass die chemische Kraft, durch welche die Elemente in einer organischen Verbindung vereinigt sind, meistens eine schwächere ist, als diejenige, durch welche unorganische Verbindungen, wie Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Hydrothion, Phosphorwasserstoff und Ammoniak zusammengehalten werden, dass jedoch einfachere organische Verbindungen, wie Sumpfgas (C^2H^4), ölbildendes Gas (C^4H^4), Cyan (C^2N) u. s. w. durch eine stärkere Affinität zusammengehalten werden, als complicirtere. Diese Affinitäten, welche die Bestandtheile der organischen Verbindungen in unorganische überzuführen streben, in Verbindung mit der grossen Affinität der Wärme zum Wasserstoff und Stickstoff, welche auf deren Entwicklung in Gasgestalt hinwirkt, sollten ein baldiges Zerfallen der organischen Verbindungen nach dem Tode der Pflanze oder des Thieres, in dem sie während des Lebens erzeugt und erhalten wurden, herbeiführen. Dennoch bleiben sie auch nach dem Aufhören des Lebens bei gewissen äusseren Umständen, besonders bei niedriger Temperatur und bei Abhaltung der Luft, unverändert. Die Elementar-Atome bleiben durch eine *Vis inertiae* in der gegenseitigen Stellung, in welche sie bei der Bildung der organischen Verbindung versetzt worden waren, wiewohl die auf die Bildung von Gasen und auf die Bildung von Kohlensäure, Wasser u. s. w. hinwirkenden Affinitäten bedeutender sind. Aber geringe Ursachen reichen hin, diese stärkeren Affinitäten anzuregen, und mit der Entwicklung von Wasserstoffgas und Stickgas und Bildung der genannten unorganischen Verbindungen, oder niedrigerer, durch grössere Affinität zusammengehaltener organischer Verbindungen wird die ursprüngliche organische Verbindung zersetzt. — Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei unorganischen Verbindungen: Salpetrigsaures Ammoniak zerfällt erst bei 50° in Wasser und Stickgas, und salpetersaures Ammoniak erst bei 238° in Wasser und Stickoxydulgas.

Die Umwandlungen der organischen Verbindungen können in folgenden bestehen:

1. Uebergang aus einem isomeren, polymeren oder metameren Zustande in einen andern. (IV, 59 bis 69.)

2. Substitution.

3. Aufnahme eines oder mehrerer von aussen hinzutretenden Stoffe in die organische Verbindung. Aufnahme von Sauerstoff: Aldehyd, $C^4H^4O^2$, wird zu Essigsäure, $C^4H^4O^4$; — von Wasserstoff: Indigblau, $C^{16}H^5NO^2$, wird zu Indigweiss, $C^{16}H^6NO^2$; Chinon, $C^{12}H^4O^4$, wird zu grünem und zu farblosem Hydrochinon, $C^{12}H^5O^4$ und $C^{12}H^6O^4$; — von Wasserstoff und Sauerstoff zugleich: Isatin, $C^{16}H^5NO^4$, wird beim Einwirken von wässrigem Kali zu Isatinsäure, $C^{16}H^7NO^6$; Terpenthinöl, $C^{20}H^{16}$, wird durch Aufnahme von 4 HO zu Terpenthincampher, $C^{20}H^{20}O^4$.

4. Entziehung eines oder mehrerer Bestandtheile (mit Ausnahme des Kohlenstoffs) ganz oder einem Theile nach. Weingeist wird durch Entziehung von 2 H zu Aldehyd, von HO zu Aether, von 2 HO zu ölerzeugendem Gas. Aepfelsäure zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Maleinsäure.

5. Zerfallen in mehrere neue organische oder zum Theil auch

unorganische Kohlenstoffverbindungen; Spaltung, *dédoublement*. — Chloral, $C^4HCl^3O^2$, zerfällt mit wässrigem Kali unter Zersetzung von 2 HO in Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, und Chloroform, C^2HCl^3; Essigsäure, $C^4H^4O^4$, mit überschüssigem Baryt geglüht, zerfällt in Sumpfgas, C^2H^4, und 2 Kohlensäure, C^2O^4.

6. Vollständiges Zerfallen in unorganische Verbindungen und in Elemente. — Bei der vollständigen Verbrennung der organischen Verbindungen; — beim Hindurchleiten einiger durch heftig glühende Porcellanröhren; — beim Behandeln der Oxalsäure mit Vitriolöl.

1. Substitution, Metalepsie oder Vertretung.

Unter diesem Namen im weitesten Sinne kann man alle die Zersetzungen begreifen, bei welchen durch Einwirken eines einfachen Stoffes oder einer unorganischen oder selbst organischen Verbindung irgend ein Element einer organischen Verbindung, den Kohlenstoff ausgenommen, vollständig oder theilweise entzogen wird, und an dessen Stelle ein anderer einfacher Stoff oder eine unorganische oder einfachere organische Verbindung nach derselben Atomzahl in die organische Verbindung eintritt, so dass man vermuthen kann, dass die Atome des neuen einfachen oder zusammengesetzten Stoffes in der Verbindung die von den Atomen des ausgetretenen Stoffes eingenommen gewesenen Plätze einnehmen, dass also in der Verbindung nicht bloss die Zahl der Atome, sondern auch ihre gegenseitige Stellung unverändert bleibt.

Der Kohlenstoff einer organischen Verbindung kann nicht substituirt werden; denn die Atomzahl dieses für die organischen Verbindungen einzig wesentlichen Princips bestimmt ihren Charakter, und es gibt keinen Stoff, der hierin den Kohlenstoff ersetzen könnte. Ohne Kohlenstoff nichts Organisches! Schon eine blosse Verminderung seiner Atomzahl in einer Verbindung würde sie sogleich in eine andere Reihe überführen, ihren früheren Charakter aufheben. — WALTER's Annahme, in der Campher-Schwefelsäure seien 2 C durch 2 SO^2 vertreten, ist durchaus verwerflich. Nur wenn die Substitutionstheorie die Vertretbarkeit selbst des Kohlenstoffs annimmt, verdient sie den (*Ann. Pharm.* 33, 309) über sie ergossenen Spott.

Nicht immer erfolgt, wenn ein Stoff der organischen Verbindung eines ihrer Elemente entzieht, eine wirkliche Substitution:

Bisweilen werden einer Verbindung Bestandtheile ohne allen Ersatz entzogen. — So dem Weingeist, $C^4H^6O^2$, durch O der Salpetersäure u. s. w. 2 At. H, so dass Aldehyd, $C^4H^4O^2$, bleibt. — Eben so bildet 1 O der Luft mit 1 H des Indigweiss, $C^{16}H^6NO^2$, Wasser, und lässt Indigblau, $C^{16}H^5NO^2$.

In andern Fällen ist der Ersatz des entzogenen Stoffes durch den neuen ein ungenügender. — So entzieht das Chlor bei anhaltendem Einwirken dem Weingeist 5 H, während nur 3 Cl in die neue Verbindung, das Chloral, eintreten: $C^4H^6O^2 + 8Cl = C^4HCl^3O^2 + 5HCl$.

In noch andern Fällen hält die Verbindung nach der Substitution mehr Atome, als zuvor; theils weil die, durch die entsprechende Atomzahl des neu eintretenden Stoffes substituirte, Verbindung noch mehr Atome desselben (ausserhalb des Kerns) aufnimmt; theils weil

sie die Verbindung des der organischen Verbindung entzogenen Stoffes mit dem zersetzenden lose gebunden (ebenfalls ausserhalb des Kerns) zurückhält. — Ein Beispiel für ersteren Fall gibt das ölerzeugende Gas, C^4H^4, welches, in der Sonne mit überschüssigem Chlor behandelt, am Ende in C^4Cl^6 übergeht. $C^4H^4 + 10\,Cl = C^4Cl^6 + 4\,HCl$. Hier sind zu dem wahren Substitutionsproduct von C^4H^4, nämlich zu C^4Cl^4, noch 2 Cl weiter getreten. — Ein Beispiel, bei welchem das bei der Substitution gebildete Zersetzungsproduct, d. h. die aus dem ausgetretenen und dem einwirkenden Stoffe gebildete Verbindung, mit der durch Substitution veränderten organischen Verbindung vereinigt bleibt, gibt das Benzol, $C^{12}H^6$. Dieses gibt, mit überschüssigem Chlor behandelt, $C^{12}H^6Cl^6$, oder wohl richtiger $C^{12}H^3Cl^3,3HCl$; entzieht man diese 3 HCl durch Kali, so bleibt das richtige Substitutionsproduct $= C^{12}H^3Cl^3$.

Bei manchen organischen Verbindungen gelingt es, einen ihrer Bestandtheile, z. B. den Wasserstoff, völlig zu substituiren, wenn man den die Substitution bewirkenden Stoff in hinreichender Menge und unter geeigneten Umständen (Wärme, Licht) einwirken lässt. Hierbei geht die ursprüngliche Verbindung, im Verhältniss, als 1 At. des zu vertretenden Stoffes nach dem andern ausgetauscht wird, durch mehrere bestimmte Zwischenglieder in das letzte Glied über, in welchem der eine Bestandtheil der ursprünglichen Verbindung völlig verschwunden ist. So verwandelt sich die Salznaphtha, C^4H^5Cl, indem man das Chlor bei immer höheren Graden von Licht und Hitze einwirken lässt, erst in $C^4H^4Cl^2$, dann in $C^4H^3Cl^3$, in $C^4H^2Cl^4$, in C^4HCl^5 und endlich in C^4Cl^6.

Bei andern Verbindungen ist es bis jetzt bloss gelungen, einen Theil ihrer Wasserstoffatome zu substituiren, wie bei $C^{12}H^6$, $C^{20}H^{16}$ u. s. w.

Die Substitutionen können nach folgenden Weisen vor sich gehen:

1. Ein oder mehrere Atome des auf die organische Verbindung einwirkenden Stoffes bilden mit 1 oder mehreren Atomen des zu substituirenden Stoffes eine unorganische Verbindung; und andere Atome des einwirkenden Stoffes treten in der Zahl, in welcher die Atome der zu substituirenden Stoffe entzogen wurden, in die Verbindung. — So bei der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor; z. B. $C^4H^4O^4$ (Essigsäure) $+ 6Cl = 3HCl + C^4HCl^3O^4$ (Chloressigsäure).

2. Es wirkt ein zusammengesetzter Stoff auf die organische Verbindung ein; ein Bestandtheil desselben vereinigt sich mit dem zu substituirenden Stoffe, der andere Theil derselben tritt an die Stelle desselben in die organische Verbindung. — So bei der Substitution des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure beim Einwirken von Salpetersäure; oder durch schweflige Säure beim Einwirken von Schwefelsäure; bei der Substitution von 2 O durch NH beim Einwirken von Ammoniak. $C^{12}H^6 + NO^5 = HO + C^{12}H^5NO^4$ ($= C^{12}H^5X$). — $C^{12}H^6 + SO^3 = HO + C^{12}H^5SO^2$. — $C^{12}H^6,O^2 + NH^3 = 2HO + C^{12}H^7N$.

a. Wasserstoff wird am häufigsten substituirt, und zwar:

Durch *Chlor, Brom, Jod.* — Aldehyd wird durch Chlor zu Salzsäure und Chloral: $C^4H^4O^2 + 6Cl = 3HCl + C^4HCl^3O^2$. — Benzol wird durch Brom zuerst in Hydrobrom-Brombenzid verwandelt: $C^{12}H^6 + 6Br = C^{12}H^3Br^3,3HBr$; nach Entziehung der 3 HBr durch Kali bleibt Brombenzid =

$C^{12}H^3Br^3$. — Oelbildendes Gas, C^4H^4, liefert mit 2 J zuerst C^4H^3J,HJ; und nach Entziehung des HJ durch Kali bleibt C^4H^3J. — Blausäure, C^2NH, gibt mit 2 Cl: HCl und Chlorcyan, C^2NCl.

Die Verbindungen, in welchen H durch Chlor, Brom oder Jod substituirt ist, besitzen den Charakter der ursprünglichen Verbindung. So behalten nicht bloss saure Verbindungen ihren sauren und neutrale ihren neutralen Charakter, sondern basische sogar ihren basischen, nur in einem um so mehr geschwächten Grade, je mehr Atome H substituirt sind. So beim Anilin. Auch zeigen die Verbindungen, in welchen H durch Chlor oder Brom substituirt ist, mit schwefliger Säure, Hydrothion-Ammoniak, erhitztem Kali u. s. w. ganz entsprechende Zersetzungen, wie die ursprünglichen Verbindungen. Das Chlor, Brom oder Jod in diesen Verbindungen wird nicht durch salpetersaure Silberlösung angezeigt, auch nicht nach der Lösung der in Wasser unlöslichen Verbindungen in Weingeist; erst bei ihrer Zersetzung erfolgt die Reaction.

Durch *Sauerstoff*. — Weingeist geht durch Aufnahme von O und Verlust von H in Essigsäure über: $C^4H^6O^2 + 4O = 2HO + C^4H^4O^4$. (Gerhardt nimmt die Substitution des H's durch O, S, Se und Te nicht an, was mit seiner Festsetzung doppelt so grosser Atomgewichte für diese Elemente [im Vergleich mit dem von H] zusammenhängt. [IV, 24.] Bei der Umwandlung des Weingeists in Essigsäure tritt daher nach ihm für 2 entzogene Atome H bloss 1 At. O in die Verbindung, es ist daher eine Verbindung von kleinerer Atomzahl entstanden: $C^2H^6O + 2O = H^2O + C^2H^4O^2$.)

Durch *ein Metall*. Viele möglichst getrocknete Metallsalze der organischen Säuren lassen sich als die für sich getrockneten Säuren betrachten, in welchen, je nachdem die Säure ein- oder mehr-basisch ist, 1 oder mehrere At. H durch eine gleiche Atomzahl Metall vertreten sind. Z. B. $C^4H^4O^4 + KO = HO + C^4H^3KO^4$.

Durch *Untersalpetersäure*. Wenn concentrirte Salpetersäure auf eine Wasserstoff-haltige organische Verbindung einwirkt, so bildet öfters ihr fünftes Atom O mit H die Verbindung HO, während $NO^4 = X$, statt des H, in dieselbe tritt. — Löst man Benzol in concentrirter Salpetersäure, und fügt Wasser hinzu, so scheidet sich Nitrobenzid aus; $C^{12}H^6 + NO^5 = HO + C^{12}H^5NO^4$ ($= C^{12}H^5X$). — So geht Benzoesäure, $C^{14}H^6O^4$, mit concentrirter Salpetersäure in Nitrobenzoesäure, $C^{14}H^5XO^4$, über; Salicylsäure, $C^{14}H^6O^6$, in Indigsäure, $C^{14}H^5XO^6$, und Zimmtsäure, $C^{18}H^8O^4$, in Nitrozimmtsäure, $C^{18}H^7XO^4$.

Es scheinen höchstens 3 At. H einer Verbindung durch NO^4 vertreten werden zu können; häuft sich darin zu viel Untersalpetersäure an, so wirkt deren O auf den C verbrennend, und die Verbindung wird ganz zerstört. Die Verbindungen behalten selbst nach der Vertretung von H durch NO^4 ihren früheren chemischen Charakter. Sie verhalten sich daher bloss dann als Säuren, wenn die ursprüngliche Verbindung eine Säure war. Doch nimmt die saure Natur derselben durch den Eintritt von NO^4 zu. Sie sind meistens gelb gefärbt; sie verzischen gewöhnlich, wofern sie nicht unzersetzt verdampfen, beim Erhitzen, indem sie, dem Schiesspulver vergleichbar, Kohlenstoff neben dem lose gebundenen Sauerstoff der Untersalpetersäure halten; sie verpuffen mit Natrium unter dem Hammer. Sie entwickeln theils beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure, theils schon beim Erhitzen für sich oder beim Einwirken von Chlorgas, auch bei ab-

gehaltener Luft, rothe Dämpfe. — Man könnte diese Nitroverbindungen als Verbindungen von salpetriger Säure mit einem organischen Oxyd betrachten, den Naphtha-Arten vergleichbar. So wäre Nitrobenzid nicht $C^{14}H^5NO^4$, sondern $C^{14}H^5O,NO^3$; aber dann müsste Binitrobenzid, $C^{14}H^4N^2O^8$, consequenter Weise die Formel erhalten: $C^{14}H^5O^2,2NO^3$, in welcher 1 H mehr angenommen wird, als die Analyse gibt. Wichtiger als dieser Einwurf ist der Umstand, dass sich diese Verbindungen durch Kali nicht in salpetrige Säure und das darin angenommene organische Oxyd zersetzen lassen, wie es die Aehnlichkeit mit den Naphtha-Arten voraussetzt.

Durch *schweflige Säure*. Wenn starke Schwefelsäure auf organische Verbindungen einwirkt, so bildet bisweilen ihr drittes At. O mit H der Verbindung Wasser, und an die Stelle des H's tritt SO^2. — Wasserfreie Schwefelsäure bildet mit Benzol Sulfobenzid und Wasser: $C^{12}H^6 + SO^3 = C^{12}H^5(SO^2) + HO$. Mitscherlich (*Pogg.* 31, 631) zeigte 1834 zuerst, dass Salpetersäure und Schwefelsäure unter Ausscheidung von Wasser in Gestalt von NO^4 und SO^2 so innig in eine Verbindung eintreten können, dass sie ihren sauren Charakter verlieren.

b. Chlor, Brom oder *Jod* werden ersetzt:

Durch *Wasserstoff*. Diese Vertretung erfolgt durch Kalium, Zink, so wie im elektrischen Strom am —Pol, bei Gegenwart von Wasser. — Wie man Essigsäure, $C^4H^4O^4$, durch Chlor in Chloressigsäure, $C^4HCl^3O^4$, überführen kann, so lässt sie sich auch wieder in gewöhnliche Essigsäure, als Kalisalz, zurückführen, wenn man sie im verdünnten Zustande mit Kaliumamalgam in Berührung bringt. Melsens. 3 K entziehen die 3 Cl; 1 K tritt zur Essigsäure, und 2 K tragen aus dem Wasser 2 H auf die Säure über. $C^4HCl^3O^4 + 6K + 2HO = C^4KH^3O^4 + 3KCl + 2KO$.

Durch *Amid*. Auf die Verbindung einwirkendes Ammoniak tritt sein drittes At. H an das Cl, Br oder J ab, und unter Ausscheidung von HCl, HBr oder HJ, die mit dem überschüssigen Ammoniak ein Ammoniaksalz bilden, tritt NH^2 in die Verbindung. — Chlorbenzoyl liefert mit Ammoniak Benzamid und Salzsäure: $C^{14}H^5ClO^2 + NH^3 = C^{14}H^5(NH^2)O^2 + HCl$.

Durch *Schwefel*. Schwefelkalium bildet mit einigen Chlorverbindungen Chlorkalium, während der Schwefel statt des Chlors in die Verbindung tritt. — Die Verbindung des ölerzeugenden Gases mit Chlor $= C^4H^4Cl^2$ gibt mit 2 At. von in Weingeist gelöstem KS: 2 KCl und $C^4H^4S^2$. Eben so verwandelt sich Salznaphtha, C^4H^5Cl, mit in Weingeist gelöstem KS in KCl und C^4H^5S (Hydrothionnaphtha) und mit in Weingeist gelöstem KS,HS in KCl und in $C^4H^6S^2$ (Mercaptan).

c. Die *Untersalpetersäure* kann ersetzt werden:

Durch *Amid*, wenn auf die Verbindung, welche NO^4 hält, freies oder an Ammoniak gebundenes Hydrothion einwirkt. Der N des NO^4 bleibt hierbei in der Verbindung, tritt aber seine 4 O an 4 H des Hydrothions ab, und nimmt dafür aus 2 andern Atomen Hydrothion 2 H auf, um Amid zu bilden. So werden für jedes Atom NO^4, welches in Amid umgewandelt wird, 6 Hydrothion gebraucht und 6 S gefällt. — So erklärt sich die Umwandlung von Nitrobenzoesäure beim Kochen mit Hydrothionammoniak in Benzaminsäure: $C^{14}H^5(NO^4)O^4 + 6HS = C^{14}H^5(NH^2)O^4 + 4HO + 6S$; eben so die Verwandlung des Nitrobenzids durch Hydrothion in Anilin: $C^{12}H^5NO^4 + 6HS = C^{12}H^7N + 4HO + 6S$; — des Nitronaphthalins, $C^{20}H^7NO^4$, in Naphthalidam, $C^{20}H^9N$; — des Binitrobenzids in Nitranilin: $C^{12}H^4 2(NO^4) + 6HS = C^{12}H^4(NO^4)(NH^2) + 4HO + 6S$.

Auch kann die Untersalpetersäure durch *Stickstoff* ersetzt werden. — So liefert Nitrobenzid, $C^{12}H^5X$, beim Erhitzen mit weingeistigem Kali unter Bildung von Oxydationsproducten des Weingeists durch die 4 O des NO^4 das Azobenzid, $C^{12}H^5N$.

d. Der *Sauerstoff* kann in einer organischen Verbindung vertreten werden:

Durch *Amid*, beim Einwirken von Ammoniak. Dieses zerfällt häufig mit O der organischen Verbindung in HO und NH^2, welches statt des Sauerstoffs eintritt. — Daneben entweicht noch 1 At. HO aus der Verbindung. Salicylsaures Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Salicylamid: $NH^3,C^{14}H^6O^6 = 2HO + C^{14}H^5NH^2O^4$ ($= C^{14}H^5AdO^4$).

Durch *Stickstoff*, ebenfalls beim Einwirken von Ammoniak, sofern in gewissen Fällen alle 3 H des Ammoniaks mit 3 O der organischen Verbindung Wasser zu bilden scheinen, so dass jetzt in der Verbindung 1 N 3 O vertritt. Dieser Fall gehört daher nicht streng zu den Substitutionen, bei welchen die Atomzahl des substituirenden und substituirten Stoffes gleich sein muss, und bei welchen die neue Verbindung den Typus der alten besitzen muss. — So liefern 3 At. Bittermandelöl mit 2 At. Ammoniak 6 At. Wasser und Hydrobenzamid, oder ähnliche isomere Verbindungen: $3C^{14}H^6O^2 + 2NH^3 = 6HO + C^{42}H^{18}N^2$. Hier werden also 6 O durch 2 N vertreten, auch werden hierbei 3 At. einer Verbindung genöthigt, zu 1 At. zusammenzutreten, welches durch 2 N zusammengehalten wird.

Laurent nimmt ausserdem an, dass in gewissen Fällen 1 O durch 1 At. Imid = Im vertreten wird; dieses ist nach ihm $\frac{1}{2}$ At. N + $\frac{1}{2}$ At. H, oder die Verbindung von 1 At. N und H in der Grösse, wie sie Berzelius annimmt. Aber die Fälle, in welchen 1 At. Imid in einer substituirten Verbindung angenommen werden muss, sind zweifelhaft, und bei Verbindungen, in welchen Laurent 2 Im annimmt, kann man eben so gut NH annehmen. Aber N^2H^2 möchte in seltenen Fällen als Im^2 zu schreiben sein.

Durch *Schwefel*, welcher in Gestalt von Hydrothion oder Schwefelmetall einwirkt. — Weingeist, wie er sich im weinschwefelsauren Baryt befindet, wird durch Hydrothion-Schwefelbaryum in Mercaptan, $C^4H^6S^2$, verwandelt. $(BaO,SO^3 + C^4H^6O^2,SO^3) + BaS,HS = 2(BaO,SO^3) + HO + C^4H^6S^2$. — Bittermandelöl bildet mit, an Ammoniak gebundenem, Hydrothion: Schwefelbenzen und Wasser: $C^{14}H^6O^2 + 2HS = C^{14}H^6S^2 + 2HO$.

Durch *Tellur*. Bei der Darstellung von Hydrotellur-Naphtha, aus weinschwefelsaurem Baryt und Tellurnatrium.

e. Der *Schwefel* lässt sich substituiren:

Durch *Sauerstoff*; beim Einwirken von Metalloxyden, welche Schwefelmetall bilden und ihren Sauerstoff in die organische Verbindung überführen. — Silberoxyd zersetzt unter gewissen Umständen das Knoblauchöl, C^6H^5S, in Allyloxyd, C^6H^5O, und in Schwefelsilber.

Wegen der Substitution eines Stoffes durch *Arsen* oder durch *Arsid* = AsH^2 s. *Kakodyl*.

Gesetz der Reste, Loi des Résidus, von Gerhardt.

So oft in einer organischen Verbindung 1 Atom eines Elements durch 1 Atom einer unorganischen oder organischen Verbindung substituirt wird, so tritt hierbei eine bestimmte Menge Wasser aus, welches je nach der Natur der Verbindung bald aus dem Wasserstoff der ersten Verbindung und dem Sauerstoff der hinzutretenden Verbindung, bald aus dem Sauerstoff der ersteren und dem Wasserstoff der letzteren gebildet wird. Die so durch Substitution gebildete Verbindung hält daher den Rest der 2 Verbindungen in sich

vereinigt, d. h. die erstere Verbindung + der letzteren, *minus* einer sich gleichen Zahl von H- und O-Atomen.

So nimmt GERHARDT folgende Reste an:

			Rest		
Ammoniak	NH^3	$- H^2 =$	NH	$=$ Am	(also verschieden von LAURENT's Am = NH^3)
Arsenwasserstoff	AsH^3	$- H^2 =$	AsH	$=$ Ar	(also verschieden von LAURENT's Ar = Arsid = AsH^2)
Salpetersäurehydrat	NHO^6	$- O^2 =$	NHO^4	$=$ Ni	
Vitriolöl	$S^2H^2O^8$	$- O^2 =$	$S^2H^2O^6$	$=$ Su	
Phosphorsäurehydrat	PH^3O^8	$- O^2 =$	PH^3O^6	$=$ Ph	
Ameisensäure	$C^2H^2O^4$	$- O^2 =$	$C^2H^2O^2$	$=$ Fo	
Essigsäure	$C^4H^4O^4$	$- O^2 =$	$C^4H^4O^2$	$=$ Ac	
Holzgeist	$C^2H^4O^2$	$- H^2 =$	$C^2H^2O^2$	$=$ Me	
Weingeist	$C^4H^6O^2$	$- H^2 =$	$C^4H^4O^2$	$=$ E	(also = Ac)
Anilin	$C^{12}H^7N$	$- H^2 =$	$C^{12}H^5N$	$=$ An	

Beispiele: Oxalsäure, $C^4H^2O^8$, gibt mit $2NH^3$: 4HO und Oxamid, $C^4H^4N^2O^4$. Dieses lässt sich zusammengesetzt denken aus den 2 Resten: $C^4H^2O^4$ und 2 NH.

Benzin, $C^{12}H^6$, liefert mit concentrirter Salpetersäure, HO,NO^5: 2HO und Nitrobenzid = $C^{12}H^7NO^4$ (= $C^{12}H^7X$); nach GERHARDT's Betrachtungsweise = $C^{12}H^4(NHO^4)$.

1 At. Holzgeist, $C^2H^4O^2$, bildet mit 2 At. Schwefelsäure die Methyl-Schwefelsäure = $C^2H^4O^2,2SO^3$. Diese Bildung drückt GERHARDT auf folgende Weise aus: $C^2H^4O^2 + S^2H^2O^8 - 2\,HO = C^2H^2O^2 + S^2H^2O^6$ = Me + Su. [Aber nicht immer kann der Rest der Schwefelsäure durch $S^2H^2O^6$ ausgedrückt werden; so bildet der Holzgeist, $C^2H^4O^2$, mit SO^3: HO und schwefelsaure Holznaphtha = C^2H^3O,SO^3; GERHARDT lässt hier eine Verdopplung eintreten, weil er das Atomgewicht von S und O 2 mal so gross nimmt, und daher 2 At. Vitriolöl dieses Handbuchs = $S^2H^2O^8$ (oder nach GERHARDT's Atomgewichten = SH^2O^4) setzt. So geben 2 Holzgeist = $C^4H^8O^4$ mit $S^2H^2O^8$: 4 HO und 2 . $C^2H^2O^2 + S^2H^2O^4$; weil nämlich hier die Schwefelsäure 4 O abgeben musste zur Bildung von 4 HO, so ist ihr Rest = $S^2H^2O^4$.]

Der Weingeist, $C^4H^6O^2$, bildet mit der Ameisensäure, $C^2H^2O^4$: 2 HO und Ameisennaphtha = $C^6H^6O^4$. Diese ist nach der gewöhnlichen Ansicht = $C^4H^5O + C^2HO^3$; nach GERHARDT's = $C^4H^4O^2 + C^2H^2O^2$ = E + Fo; u. s. w.

2. Zersetzungen durch Hitze.

a. Trockne Destillation. — Einige organische Verbindungen haben einen so niedrigen Siedpunct, dass sie beim Erhitzen in der Retorte unverändert übergehen, besonders bei abgehaltener Luft. — Weingeist, Aether, flüchtige Oele. — Die Luft im Apparat kann durch Oxydation fixere Producte bilden, welche nicht unzersetzt übergehen, z. B. aus den flüchtigen Oelen kleine Mengen von Harz.

Bei andern organischen Verbindungen dagegen, die erst bei stärkerer Hitze sieden würden, erfolgt, bevor sie diesen Hitzgrad erreicht haben, diejenige Zersetzung, welche die *Zersetzung durch trockne Destillation* genannt wird.

Verbindungen, deren Siedpunct nicht weit über ihrem Zersetzungspunct, d. h. über der Temperatur liegt, bei welcher ihre Zersetzung beginnt, gehen einem Theil nach unzersetzt über. Denn die Dämpfe und Gase, die sich durch Zersetzung des einen Theils erzeugen, nehmen den andern Theil der Verbindung noch unter deren Siedpuncte als Dampf auf, wie an der Luft das Wasser noch weit unter seinem Siedpuncte verdunstet (I, 235). — So erleiden Oxalsäure

Margarinsäure und einige andere fette Säuren, Pininsäure und einige andere Harze, Indigblau u. s. w. nur eine theilweise Zersetzung. Solche Verbindungen lassen sich daher ganz unzersetzt verflüchtigen, wenn man sie in offenen Gefässen nicht ganz bis zum Zersetzungspuncte erhitzt; oder in weiten mit Luft gefüllten Destillirapparaten; oder in einer Röhre oder kugelförmigen Erweiterung derselben, durch welche ein Strom von Luft, oder, falls diese oxydirend wirken sollte, von Wasserstoffgas, Stickgas oder kohlensaurem Gas geleitet wird; oder auch beim behutsamen Erhitzen im luftleeren Raume. vgl. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 74, 189; auch *N. Gehl.* 9, 765).

Umgekehrt wirken Sand, Ziegelmehl u. s. w. in grosser Menge der organischen Verbindung beigemengt, wenn deren Siedpunct auch unter dem Zersetzungspunct liegt; denn ihre Dampfblasen werden im pulvrigen Gemenge mechanisch zurückgehalten, und von der in das Gefäss eindringenden Wärme bis zu dem Grade erhitzt, bei welchem ihre Zersetzung erfolgt. Bei diesem Verfahren erleidet Weingeist eine theilweise, Benzoesäure eine fast vollständige Zersetzung.

Die Ursachen der Zersetzung durch Hitze sind folgende:

Die Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff und Kohlenstoff, um damit Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zu bilden, ist viel stärker, als die, durch welche die Elemente in den organischen Verbindungen zusammengehalten werden. Diese starken Affinitäten werden durch die Hitze angeregt, Daher sind die Sauerstoff-reicheren Verbindungen bei viel niedrigeren Temperaturen zersetzbar, als die Sauerstoff-ärmeren oder Sauerstoff-freien. — Hiervon gibt es jedoch manche Ausnahmen: der Dampf der Sauerstoff-reichen Essigsäure, $C^4H^4O^4$, durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, wird wenig verändert; essigsaures und cyansaures Kali halten bei abgehaltener Luft schwache Glühhitze aus.

Bei Stickstoff-haltigen Verbindungen kommt zugleich die Affinität des Stickstoffs zum Wasserstoff in Betracht. Das sich reichlich bildende Ammoniak geht jedoch nicht im freien Zustande über, sondern an eine Säure, wie Kohlensäure, Essigsäure u. s. w. gebunden.

Hält die Verbindung Chlor, Brom, Jod oder Schwefel, so gehen diese, falls sie nicht für sich frei werden, oder in eine flüchtige organische Verbindung eintreten, in Verbindung mit Wasserstoff in Gestalt von Hydrochlor, Hydrobrom, Hydriod oder Hydrothion hinweg. Auch kann ein Theil des Schwefels und Chlors als Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff entweichen.

In der Hitze macht sich ferner die Affinität der Wärme gegen diejenigen Elemente geltend, welche grosse Neigung zur Gasform haben; es entwickelt sich daher ein Theil des Wasserstoffs und Stickstoffs in Gasgestalt, um so mehr, je stärker die Hitze; denn auch die bei schwächerer Hitze gebildeten Arten von Kohlenwasserstoff können in stärkerer in Wasserstoffgas und russförmigen Kohlenstoff zerfallen. Eben so kann die Hitze zur Bildung flüchtiger organischer Verbindungen disponiren, welche, einmal erzeugt, übergehen, und sich so der zersetzenden Einwirkung einer noch stärkeren Hitze entziehen.

Durch Bildung jener unorganischen Verbindungen und durch das Austreten von Wasserstoffgas und Stickgas verliert die organische Verbindung (mit Ausnahme weniger Sauerstoff-reicher Säuren, wie der Oxalsäure und Ameisensäure) *verhältnissweise* am meisten Sauerstoff, weniger Wasserstoff und Stickstoff, und der Rückstand wird immer Kohlenstoff-reicher.

Es gehen daher Sauerstoff-reichere flüchtige organische Verbindungen, wie Säuren und dem Weingeist ähnliche Flüssigkeiten, mehr im Anfange der Destillation über. Unter den *Säuren* ist die Essigsäure die häufigste; sie bildet sich vorzüglich reichlich aus solchen Verbindungen, welche, wie Zucker, Gummi oder Holz, den Sauerstoff und Wasserstoff zu ungefähr gleicher Atomzahl enthalten, es braucht nur noch eine gleiche Atomzahl Kohlenstoff hinzuzutreten, um Essigsäure, $C^4H^4O^4$, zu bilden, welche, da sie sehr flüchtig ist, sich der weiteren Zersetzung durch die Hitze entzieht. Manche organische Verbindungen liefern andere, zum Theil ihnen ganz eigenthümliche Säuren. s. u. Die bei der trocknen Destillation nur weniger organischer Verbindungen sich erzeugenden *weingeistigen Flüssigkeiten* sind Holzgeist, Lignon, Aldehyd und Aceton.

Je weiter aber die Destillation fortschreitet, desto mehr Sauerstoff-arme oder Sauerstoff-freie Verbindungen treten auf, namentlich: 1. *Kohlenwasserstoffgase*, wie Sumpfgas, C^2H^4, ölerzeugendes Gas; C^4H^4, Gas von FARADAY's flüchtigstem Brenzöl, C^8H^8. Letztere 2 Kohlenwasserstoffe entwickeln sich vorzüglich aus Sauerstoff-armen Verbindungen, wie aus Fetten und Harzen; je mehr sie im Gasgemenge betragen, desto leuchtender ist seine Flamme, desto besser eignet es sich zur Gasbeleuchtung. — 2. *Flüchtige Oele*, welche meistens übel riechen, und wegen ihrer Bildungsweise als *brenzliche*, *brandige* oder *empyreumatische Oele* oder *Brenzöle* unterschieden werden. Sie sind theils reine, theils schwach oxydirte Kohlenwasserstoffe. Hierher gehören z. B. die 2 aus Fett erhaltenen Brenzöle von FARADAY, das Eupion, Kreosot, Picamar und Kapmomor von REICHENBACH, das Pyrrhol von RUNGE, mehrere aus Harzen gewonnene Oele von FREMY, COUERBE, LAURENT u. A., u. s. w. — 3. *Campherartige Verbindungen*, als *Brenzcampher* im Allgemeinen zu bezeichnen, bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, von welchen jedoch einige erst aus andern verflüchtigten Verbindungen, sofern auf sie im Apparat noch Glühhitze einwirkt, zu entstehen scheinen. — 4. *Harze*, als *Brenzharze* zu bezeichnen, arm an Sauerstoff, meistens dunkelgefärbt, nach UNVERDORBEN theils in Weingeist und Kali, theils bloss in Weingeist, theils bloss in Kali löslich. — 5. Wenn die ursprüngliche Verbindung Stickstoff hält, *flüchtige Alkaloide*, wie Anilin, $C^{12}H^7N$, Leukol, $C^{18}H^7N$, Odorin, Animin, Olanin und Ammolin, nach UNVERDORBEN.

Indem sich flüchtigere Producte entwickeln, bleiben immer fixere zurück, die sich entweder bei steigender Hitze ebenfalls als Ganzes entwickeln, oder die dabei in flüchtige und zurückbleibende noch fixere zerfallen.

Entweder reicht der endlich noch zurückbleibende Wasserstoff,

Stickstoff und Sauerstoff hin, um mit sämmtlichem noch rückständigen Kohlenstoff eine bei stärkerer Hitze verdampfbare Verbindung hervorzubringen, und dann bleibt in der Retorte nichts zurück. Oder die relative Menge des Kohlenstoffs ist zu gross, um völlig in eine solche Verbindung einzugehen, und dann bleibt dieser Ueberschuss, wenn sich die Hitze dem Glühpuncte nähert, mit noch geringen Mengen der übrigen Stoffe verbunden, als Kohle zurück, die diese Stoffe um so vollständiger verliert, einer je stärkeren Glühhitze sie zuletzt ausgesetzt wird.

Verbindungen mit mittlerem Sauerstoffgehalt, wie Zucker, Gummi, Holz, Thierleim, lassen, wenn sie nicht flüchtig sind, am meisten Kohle, weil durch den Sauerstoff ein grosser Theil des Wasserstoffs, welcher den Kohlenstoff verflüchtigen würde, in Wasser verwandelt wird. Sie lassen um so mehr Kohle, je langsamer die Erhitzung erfolgt, weil sich dann am meisten Wasser bildet. — Bei vielem Sauerstoff reicht dieser auch zur Verflüchtigung des Kohlenstoffs in Gestalt von Kohlensäure und Kohlenoxyd hin. — Bei wenig Sauerstoff tritt der Wasserstoff grösstentheils zum Kohlenstoff, und bildet mit ihm flüchtige Verbindungen, wie Gase, Oele, Campher und Harze.

Ging die Verbindung bei der trocknen Destillation in einen geschmolzenen oder erweichten Zustand über, was der häufigste Fall ist, so erscheint die Kohle blasig aufgebläht, wie bei Harz und Zucker, oder wenigstens sehr aufgelockert, wie bei Weinsäure und Kork. Blieb aber die Verbindung in der Hitze fest, z. B. Holz, so zeigt die Kohle noch deren Gestalt und innern Bau, aber ein geringeres Volum.

So lange gelindere Hitze gleichförmig auf die ursprüngliche Verbindung einwirkt, entstehen andere Producte, als wenn sie steigt; der nach schwächerer Erhitzung gebliebene Rückstand, welcher der Zersetzung bei dieser Temperatur widersteht, erleidet bei einer gewissen höheren eine weitere Zersetzung, unter Bildung neuer Producte, und lässt einen noch fixeren Rückstand, der erst bei noch stärkerer Hitze zersetzt wird, und wieder neue Producte liefert, u. s. w., bis endlich bloss Kohle übrig ist.

Platinschwamm, sofern er die Dampfbildung in Flüssigkeiten begünstigt (I, 245, 3), kann bewirken, dass eine organische Verbindung schon bei schwächerer Hitze sich völlig in flüchtige Producte auflöst. So liefert mit Platinschwamm gemengte Weinsäure beim behutsamen Erhitzen nichts als Kohlensäure und ein wasserhelles krystallisirendes Destillat. Reiset u. Millon.

Man kann die Producte der trocknen Destillation nach ihrer äussern Form in folgende Classen bringen:

1. *Gase:* Wasserstoffgas und Stickgas; — Kohlenoxyd-, kohlensaures, salzsaures, Hydrobrom-, Hydriod- und Hydrothion-Gas; — Sumpfgas, ölerzeugendes Gas und Gas von Faraday's flüchtigstem Brenzöl, C^8H^8. In diesem Gasgemenge findet sich auch der Dampf der Brenzöle und des Schwefelkohlenstoffs verbreitet.

2. *Wässriges Destillat.* Das darin enthaltene Wasser hing theils als solches bereits der organischen Verbindung an, theils wurde es erst in der Hitze aus dem Wasserstoff und Sauerstoff derselben erzeugt. In diesem Wasser finden sich gelöst: *a.* Selten weingeistartige Flüssigkeiten, wie Aldehyd, Holzgeist, Lignon und Aceton. — *b.* Fast immer Säuren, von welchen die Essigsäure die häufigste ist. Daher reagirt das bei der trocknen Destillation stickstofffreier Stoffe erhaltene wässrige Destillat meistens sauer. — *c.* Das von stickstoffhaltigen Stoffen erhaltene wässrige Destillat hält kleine Mengen von Blausäure und grosse von Ammoniak. Beträgt die Menge desselben weniger, so ist es völlig durch die Essigsäure oder eine andere stärkere Säure neutralisirt, und das wässrige Destillat reagirt noch sauer, oder ist neutral; aber bei den meisten Stickstoff-haltigen Verbindungen reichen diese stärkeren Säuren nicht hin, um die grosse Menge von Ammoniak zu neutralisiren, sein Ueberschuss tritt an die Kohlensäure, und ertheilt als kohlensaures Ammoniak der Flüssigkeit eine alkalische Reaction. Hierdurch lässt sich eine Stickstoff-freie organische Verbindung leicht von einer Stickstoff-haltigen unterscheiden; erstere gibt ein saures Destillat, welches selbst bei Zusatz von Kali kein Ammoniak entwickelt, letztere gibt ein alkalisches, oder, bei geringem Stickstoffgehalt, ein neutrales oder saures, welches aber mit Kali Ammoniak entwickelt. Aber auch eine Stickstoff-freie organische Verbindung liefert bei der trocknen Destillation Ammoniak, wenn ihr Salpeter beigemengt ist. So gibt arabisch Gummi, mit $^1/_{10}$ Salpeter destillirt, Ammoniak und eine pyrophorische Kohle, welcher Cyankalium beigemengt ist. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 72, 59). — *d.* Ausserdem hält die wässrige Flüssigkeit einen kleinen Theil des jetzt zu betrachtenden Theers gelöst, und ist dadurch braun gefärbt.

3. *Oeliges* oder *theerartiges Destillat*, *Brenztheer.* Ein meistens braunes und übel riechendes Gemisch von verschiedenen brenzlichen Oelen, Campherarten und Harzen, welches ausserdem nach UNVERDORBEN flüchtige Alkaloide, eine braune moderartige Materie und eine braune, in Wasser und Weingeist lösliche, mit Kali, Baryt und Kalk in Wasser lösliche, mit Erden unlösliche Verbindungen bildende Materie enthalten kann. Der von Stickstoff-reicheren Verbindungen, wie Thierleim oder Eiweissstoff erhaltene Theer zeigt den übelsten Geruch. Diesen widrigen Geruch der meisten Brenztheere leitet UNVERDORBEN (*Pogg.* 8, 253, 397 u. 477) von einer eigenthümlichen öligen Säure, der *Brandsäure* ab, die jedoch je nach der Natur der ursprünglichen Verbindung verschieden, und bald leichter, bald schwerer als Wasser ist.

4. *Sublimirte Producte.* Diese bestehen bald aus einer Säure, z. B. Pyrogallussäure, bald aus einer Campherart, bald aus kohlensaurem Ammoniak.

5. *Kohle.*

Einige organische Verbindungen liefern alle diese Formen, nämlich Gase, wässrige Flüssigkeit, Theer, Sublimat und Kohle. So Thierleim, Albumin u. s. w., bei welchen das Sublimat aus kohlensaurem Ammoniak besteht. — Andere, wie Zucker, Holzfaser u. s. w.

liefern Gase, wässrige Flüssigkeit, Theer und Kohle, aber kein Sublimat.

Manche Säuren zerfallen bloss in Wasser oder Kohlensäure (oder beide zugleich) und in eine oder mehrere Sauerstoff-ärmere Säuren, sogenannte *Brenzsäuren*, oder *Pyrosäuren*, ohne Gasentwicklung, oder bloss von Kohlensäure, und ohne Ausscheidung von Kohle, besonders wenn man behutsam erhitzt, damit die neuen Verbindungen im Moment ihrer Entwicklung nicht von einer noch stärkeren Hitze erreicht und dadurch Kohle und complicirtere Producte zersetzt werden. Eine solche Destillation unterscheidet PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 56, 303), der mehrere derselben kennen gelehrt hat, als *Distillation blanche* von der *Distillation noire*, wobei Kohle zurückbleibt.

Die Aepfelsäure (2-basisch genommen) destillirt bei 150° vollständig über, in Wasser und Maleinsäure zersetzt: $C^8H^6O^{10} = 2(C^4H^2O^4) + 2HO$; bei 170 bis 180° liefert sie zugleich die zurückbleibende, mit der Maleinsäure polymere Fumarsäure, wohl als 2-basisch $= C^8H^4O^8$ zu betrachten. Bei heftigerem Erhitzen erhält man auch Kohlenoxydgas, Sumpfgas, brenzliches Oel und Kohle.

Die Schleimsäure zerfällt in 2 At. Kohlensäure, 6 At. Wasser und in Brenzschleimsäure: $C^{12}H^{10}O^{16} - 2CO^2 = C^{10}H^4O^6$.

Die Citronsäure verwandelt sich, in der Retorte erhitzt, unter Entwicklung von 2 At. Wasser, in zurückbleibende Akonitsäure: $C^{12}H^8O^{14} - 2HO = C^{12}H^6O^{12}$. Diese Akonitsäure, stärker in der Retorte erhitzt, geht unter Entwicklung von 2 At. Kohlensäure als Itakonsäure über: $C^{12}H^6O^{12} - 2CO^2 = C^{10}H^6O^8$. Uebrigens erleidet daneben ein anderer Theil der Citronsäure eine andere Art von Zersetzung, und zerfällt dabei in Kohlenoxyd, Aceton, brenzliches Oel und Kohle.

Gallussäure geht bei 210° als Kohlensäure und Pyrogallussäure über: $C^{14}H^6O^{10} = C^{12}H^6O^6 + 2CO^2$; dagegen zerfällt sie bei 250° in zurückbleibende Metagallussäure, und in Wasser und Kohlensäure: $C^{14}H^6O^{10} = C^{12}H^4O^4 + 2HO + 2CO^2$.

Mekonsäure sublimirt sich unter Kohlensäureentwicklung als Pyromekonsäure: $C^{14}H^4O^{14} = C^{10}H^4O^6 + 4CO^2$.

Die Oxalsäure sublimirt sich einem Theil nach unzersetzt; einem andern Theil nach zerfällt sie in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure: $C^4H^2O^8 = 2HO + 2CO + 2CO^2$; einem dritten Theil nach in Ameisensäure und Kohlensäure: $C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + 2CO^2$.

So kann man eine durch trockne Destillation einer andern Säure erhaltene Brenzsäure betrachten als die ursprüngliche Säure, welcher eine gewisse (paare) Atomzahl von Kohlensäure oder von Wasser, oder von beiden zugleich, entzogen ist. vgl. PELOUZE (*J. Chim. méd.* 10, 129; auch *Pogg.* 31, 210), so wie POGGENDORFF (*Pogg.* 31, 212), dessen Berechnungsweise der Zersetzungsproducte organischer Verbindungen überhaupt (*Pogg.* 59, 100) bei dieser Gelegenheit Erwähnung geschehe.

Auf der trocknen Destillation beruhen einige technische Operationen, besonders die *Bereitung der Kohle* und Aufsammlung und Benutzung der hierbei zugleich entstehenden flüchtigen Producte. Bei der gewöhnlichen Meilerverkohlung erleidet der grössere Theil des Holzes, des Torfs, der Steinkohle eine trockne Destillation durch die Hitze, welche durch die Verbrennung eines andern Theils in der sparsam zugelassenen Luft hervorgebracht wird; man erstickt zu rechter Zeit das Feuer durch Abschluss der Luft. Die flüchtigen Producte der trocknen Destillation gehen hierbei verloren; nur die bei der Verkohlung des Holzes aufsteigenden Dämpfe der Essigsäure lassen sich verdichten und als essigsaurer Kalk gewinnen, wenn man den Meiler, statt mit Erde, mit Kalkstaub bedeckt. Vollständiger gewinnt man diese flüchtigen

Producte neben der Kohle, wenn man Holz, Torf, Steinkohle, Harz oder Knochen und andere thierische Theile in geschlossenen gusseisernen oder gemauerten Behältern bis zum Glühen erhitzt, entweder mittelst eines den Behälter umgebenden Ofens, oder mittelst mehrerer in demselben befindlicher Oefen. Die aus dem Behälter durch eine Röhre austretenden elastischen Flüssigkeiten, durch kühlere Räume geleitet, setzen in diese den Theer und die wässrige Flüssigkeit ab, während ein brennbares Gasgemenge übrig bleibt. So liefert die Verkohlung des Holzes vorzüglich *Holzessig*, zur Bereitung von reinerer Essigsäure und von Holzgeist geeignet; die der Steinkohle und besonders der thierischen Stoffe viel Ammoniaksalze, zur *Salmiakbereitung* (I, 887) dienlich. Das unverdichtete Gasgemenge, durch Kalkmilch von der Kohlensäure und vom Hydrothion befreit, dient zur *Gasbeleuchtung*. Zu dieser eignet sich das Gas aus Holz, welches viel Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gas und kein ölerzeugendes Gas hält, am wenigsten; besser ist das von Torf; noch besser das von Steinkohle und thierischen Stoffen, in welchen ölerzeugendes Gas vorkommt; noch besser das von Harz; und am meisten Licht bei gleichem Volum liefert beim Verbrennen das Gas, welches sich beim Eintröpfeln der Fette in dunkelglühende Röhren entwickelt, sofern es vorzüglich reich an ölerzeugendem Gas ist, so wie an dem Gas oder Dampf zweier Brenzöle und eines Brenzcamphers.

Desinficirende Kraft der Wärme: Kuhpockengift auf einer Glasscheibe bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet, dann 4 Stunden auf 49° erhitzt, behält seine Wirksamkeit, aber 4 Stunden auf 54,5 bis 60° erhitzt, verliert es dieselbe; also sind 54,5° die Gränze. Wollene Jacken, von an ansteckendem Typhus oder an Scharlach Leidenden einige Stunden getragen, dann einer Hitze von 95,4° ausgesetzt, hierauf von Gesunden getragen, bewirken keine Ansteckung derselben. Man sollte daher die der Pest verdächtigen baumwollenen Ballen geöffnet in doppelten Blechbehältern durch Umgebung mit Wasserdampf einige Zeit erhitzen; die Baumwolle wird zwar durch Wasserverlust sehr brüchig, erhält aber ihre vorige Zähigkeit durch Aussetzen an die Luft wieder. W. Henry (*Phil. Mag. Ann.* 10, 363; 11, 22 u. 205). — Es bleibe dahingestellt, ob diese Wirkung auf der Tödtung niederer Organisationen und ihrer Keime, oder auf der Zerstörung giftiger organischer Verbindungen entweder durch blosse Hitze oder zugleich durch oxydirende Wirkung der Luft beruht. Gm.

b. Eine noch vollständigere Umwandlung erleiden die organischen Verbindungen, wenn sie, statt allmälig bis zum Glühen erhitzt zu werden, sogleich der Glühhitze ausgesetzt werden, indem man sie durch eine glühende Röhre leitet. Der Sauerstoff der organischen Verbindung geht hierbei meistens völlig in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser über; der übrige Wasserstoff entwickelt sich theils als Gas, theils bildet er mit dem Kohlenstoff gasförmige, ölige und campherartige Kohlenwasserstoffverbindungen, und mit dem Stickstoff Ammoniak. Aber einer je stärkeren und (bei verlängerter Röhre und langsamem Durchleiten) anhaltenderen Hitze der Dampf ausgesetzt ist, desto vollständiger zerfallen die Kohlenwasserstoffe, wegen der mit der Temperatur gesteigerten Affinität der Wärme zum Wasserstoff, in reines Wasserstoffgas und in sich als Russ absetzende Kohle, so wie auch das kohlensaure Ammoniak, besonders wenn die Röhre Porcellanstücke oder Metalldräthe hält (I, 831), sich in Wasserstoffgas, Stickgas und kohlensaures oder Kohlenoxyd-Gas auflöst.

Das Naphthalin, $C^{20}H^8$, entsteht nicht bei der trocknen Destillation der Steinkohle u. s. w. an und für sich, sondern bloss, wenn die verdampfenden Zersetzungsproducte durch eine noch heissere Strecke des Destillationsapparats hindurchgehen, und hierbei eine weitere Zersetzung erfahren, deren eines

Product das Naphthalin ist. REICHENBACH (*Schw.* 61, 175). — Sofern die gusseisernen Retorten, in welchen die Steinkohle zum Behuf der Gasbeleuchtung destillirt werden, zuletzt zum Glühen kommen, so setzt sich an ihre inneren Wandungen aus den verflüchtigten Kohlenwasserstoffen Kohlenstoff in dichten graphitähnlichen Schichten ab. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 26, 482).

3. Zersetzungen durch Verbrennung.

a. Langsame Verbrennung. Viele organische Verbindungen nehmen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur Sauerstoff aus der Luft auf, und werden dadurch theils in Sauerstoff-reichere organische Verbindungen verwandelt, theils völlig in unorganische aufgelöst.

Flüchtige Oele verharzen sich an der Luft; eben so einige flüchtige Alkaloide, wie Nicotin und Coniin. Fette Oele werden dickflüssiger oder fester; eben so die Leinölsäure. Das Aldehyd, $C^4H^4O^2$, wird zu Essigsäure, $C^4H^4O^4$; das Acrolein, $C^6H^4O^2$, wird zu Acrylsäure, $C^6H^4O^4$; das Kakodyl, C^4H^6As, geht bei schwachem Luftzutritt erst in Kakodyloxyd, dann in Kakodylsäure über.

Viele Verbindungen, welche sich für sich an der Luft halten würden, nehmen deren Sauerstoff auf, wenn sie sich zugleich mit grossen Oberflächen von Platin in Berührung finden, welches den Sauerstoff der Luft bindet, und an die organischen Verbindungen überträgt (I, 509).

Saligenin, $C^{14}H^8O^4$, geht für sich an der Luft erst beim Erhitzen unter Wasserbildung in salicylige Säure, $C^{14}H^6O^4$, über, aber in Berührung mit Platinmohr schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Mit wässriger Oxalsäure oder Ameisensäure befeuchteter Platinmohr veranlasst deren langsame Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser. Er veranlasst die Umwandlung des wässrigen Holzgeistes, $C^2H^4O^2$, in Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, und die des wässrigen Weingeistes, $C^4H^6O^2$, in Essigsäure, $C^4H^4O^4$. Mit stärkerem Holzgeist oder Weingeist betröpfelt, kommt er ins Glühen. — Hierher gehört auch die unvollständige Verbrennung des Dampfes von Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen, Campherarten u. s. w., wenn sie mit Luft gemengt nicht bis zum Glühen erhitztes Platinblech oder Drath berühren, welche hierbei zum Glühen kommen.

b. Rasche Verbrennung. Da die organischen Verbindungen weniger Sauerstoff halten, als zur Umwandlung ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure und ihres Wasserstoffs in Wasser erforderlich ist, so nehmen sie beim Erhitzen an der Luft den hierzu noch fehlenden Sauerstoff auf; sie zeigen hierbei meistens die Erscheinungen einer raschen Verbrennung, die um so lebhafter ist, je weniger Sauerstoff sie bereits enthalten, und eine je kleinere Menge des bei der Verbrennung eine mehr unthätige Rolle spielenden Stickstoffs in ihnen vorkommt.

Bisweilen bedarf es zu der Einleitung der raschen Verbrennung keiner Erhitzung von aussen. Denn einige wenige Stoffe, wie Kakodyl und Kakodyloxyd, entflammen sich schon bei Mittelwärme an der Luft. Bei andern Stoffen kann, wenn sie in grossen Massen und mit grosser Oberfläche der Luft dargeboten werden, die sich bei der langsamen Verbrennung entwickelnde Wärme sich immer mehr anhäufen; damit wird die Verbrennung beschleunigt und damit wieder die Temperatur erhöht, und so fort, oft bis zu dem

Puncte, dass die organische Substanz in Flammen ausbricht. Bisweilen trägt zu dieser Steigerung der Temperatur die im Innern der Masse vor sich gehende Gährung bei.

Es sind in Flammen ausgebrochen: Hanf, Flachs, Taue, Leinwand, Papier, Baumwolle, Wolle, Asche, Ocher und andere porose Gegenstände, mit fettem Oel, besonders mit trocknendem, durchdrungen (s. dieses); geröstete Kleie, Rüde (*Taschenb.* 1782, 151); Kaffee, Linsen oder Bohnen, im gerösteten und gemahlenen Zustande in einen Sack gebunden; Hafermehl, Heu, Flachs, Hanf, Baumwolle, Torf, Mist, wie Pferdedünger, in feuchtem Zustande, besonders bei warmer Luft auf einander gehäuft.

Die Selbstentzündung mancher Holzkohle beruht weniger auf einer langsamen Verbrennung, als auf der Wärmeentwicklung in Folge der Absorption von Luft und Wasserdampf (s. Holzkohle); die des Pyrophors auf der Gegenwart von Kalium u. s. w. (s. Pyrophor); die der in Masse aufgehäuften und befeuchteten Steinkohle auf dem Verwittern des beigemengten Strahlkieses (III, 221). vgl. Mohr (*Ann. Pharm.* 35, 339).

Ueber die Selbstentzündung überhaupt vgl. Thomson (*Ann. Phil.* 16, 390). — Froriep's *Notizen* 1820, Nr. 140). — Mease (*Sill. amer. J.* 38, 147 u. 199).

Wenn die rasche Verbrennung vollständig erfolgt, so wird eine bloss aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung völlig in Kohlensäure und Wasser verwandelt; eine Stickstoffhaltende liefert ausserdem noch Stickgas und oft auch eine kleine Menge Salpetersäure.

Hielt die organische Verbindung unorganische fixe Stoffe, so bleiben diese in mehr oder weniger verändertem Zustande als *Asche* zurück. — Verbindungen von Kali, Natron, Kalk u. s. w. mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und Chlormetalle, die sich in einem organischen Körper vorfinden, bleiben meistens unverändert zurück; doch kann bei sparsamem Luftzutritt schwefelsaures Salz in Schwefelmetall übergehen. Aber Verbindungen der Basen mit Salpetersäure und Pflanzensäuren finden sich in der Asche als kohlensaure Salze. Planche (*J. Pharm.* 23, 545) behauptet jedoch, der im Quassienholze vorkommende Salpeter könne beim Verbrennen des Holzes unverändert in der Asche bleiben.

Häufig ist die rasche Verbrennung unvollständig. Indem nämlich derjenige Theil der organischen Verbindung, welcher sich in der unmittelbaren Berührung mit Luft oder mit Sauerstoffgas befindet, verbrennt, wird durch die hierbei erzeugte Hitze der entferntere Theil der Verbindung auf dieselbe Weise zersetzt, wie bei der trocknen Destillation und beim Durchleiten durch eine glühende Röhre. Wenn nun das hierdurch entwickelte und aufsteigende brennbare Gemenge von Gasen, Dämpfen und Russ bei zu spärlichem Luftwechsel nicht bald genug die zur völligen Verbrennung nöthige Menge von Luft vorfindet, so kühlt es sich unter seinen Verbrennungspunct ab, und mengt sich als Rauch und Russ der aufsteigenden Luft bei.

Beim Anzünden eines Stückes Holz wird ein Theil desselben in den Zustand der trocknen Destillation versetzt, und das entwickelte Gasgemenge brennt mit einer Flamme, welche fortfährt das Innere zu erhitzen, und flüchtige Stoffe zu entwickeln, bis, wie bei der trocknen Destillation des Holzes, ein Theil des Kohlenstoffs als Kohle zurückbleibt. Derjenige Theil der hervorbrechenden Dämpfe, welcher der Verbrennung entgeht, verdichtet sich im Schornstein zu Holztheer und Holzessig, die zum Glanzruss austrocknen. Die sich als Flatterruss absetzende fein vertheilte Kohle ist nicht unmittelbares Pro-

duct der trocknen Destillation, sondern bildet sich erst im inneren Theile der Flamme, weil die brennbaren Dämpfe mit einem weissglühenden Mantel umgeben sind, der die Gränze zwischen brennbarem Dampf und Luft, und daher den Verbrennungsort bildet, und weil sie hierdurch auf dieselbe Weise zersetzt werden, wie beim Durchleiten durch eine glühende Röhre. — Ueber die Verbrennung und Flamme der gewöhnlichen Leuchtmateriale vgl. (I, 486).

Nicht bloss in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas sind die organischen Verbindungen fähig, eine rasche Verbrennung zu zeigen, sondern auch in Berührung mit vielen loseren Sauerstoffverbindungen. Viele organische Verbindungen verbrennen, hinreichend erhitzt, zum Theil mit lebhafterer Flamme, als in der Luft, im Dampf der Ueberchlorsäure und der Untersalpetersäure, im Stickoxydulgas und auf concentrirter Salpetersäure; sie erglühen in der Hitze mit Jodsäure oder Chromsäure und deren Salzen, so wie mit überjodsauren, bromsauren, chlorsauren, überchlorsauren, salpetrigsauren, salpetersauren, mangansauren und übermangansauren Salzen; sie zeigen, wenn sie innig damit gemengt werden, theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Schlagen, theils erst beim Erhitzen, häufig eine feurige Verpuffung; auch erglühen sie beim Erhitzen mit einigen Hyperoxyden, wie Bleihyperoxyd, welches manche Verbindungen schon bei Mittelwärme beim Zusammenreiben entflammt, und mit andern Metalloxyden, welche den Sauerstoff lose gebunden enthalten, wie Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd.

Da bei allen diesen Verbrennungen, wenn sie auf eine Art ausgeführt werden, dass sie vollständig sind, aller Kohlenstoff der organischen Verbindung in Kohlensäure und aller Wasserstoff in Wasser verwandelt wird, deren Menge sich bestimmen, und woraus sich dann die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der organischen Verbindung berechnen lässt, so dienen diese Verbrennungen zur procentischen Bestimmung dieser beiden Elemente in einer organischen Verbindung oder zur *organischen Elementaranalyse*.

Die organische Verbindung wird zu diesem Zwecke in einer Röhre, der Verbrennungsröhre, theils in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt, theils in einem innigen Gemenge mit sehr überschüssigem chlorsauren Kali, Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd. Das entwickelte Gemenge von kohlensaurem Gas und Wasserdampf wird zuerst durch eine mit Chlorcalcium oder mit durch Vitriolöl befeuchtetem Amianth gefüllte Röhre geleitet, deren Gewichtszunahme die Menge des erzeugten Wassers anzeigt, worauf das kohlensaure Gas entweder in graduirten Röhren über Quecksilber aufgefangen und gemessen wird; oder man verbindet die Chlorcalciumröhre mit dem Liebig'schen Kaliapparat, in welchem alle Kohlensäure durch das darin enthaltene wässrige Kali gebunden wird, so dass dessen Gewichtszunahme die Menge der erzeugten Kohlensäure anzeigt. Da 9 Th. Wasser 1 Th. Wasserstoff und 22 Th. Kohlensäure 6 Th. Kohlenstoff halten, so lässt sich aus den erhaltenen Mengen von Wasser und Kohlensäure die Zusammensetzung einer Kohlenwasserstoffverbindung leicht berechnen; hält die Verbindung zugleich Sauerstoff, so ist das Fehlende als Sauerstoff anzunehmen. Es gibt kein Verfahren, durch welches die Menge des Sauerstoffs einer organischen Verbindung direct bestimmt werden könnte.

Der in einer Verbindung vorkommende Stickstoff ist jedoch durch einen besondern Versuch zu bestimmen, wofür drei Verfahrungsweisen dienen:

1. Man glüht ein Gemenge der Verbindung mit überschüssigem Kupferoxyd in einer Röhre, nachdem aus dieser alle Luft auf schickliche Weise entfernt worden ist, fängt das Gemenge von kohlensaurem Gas und Stickgas im graduirten Rohre auf, untersucht, wieviel hiervon durch Kali absorbirt wird, bestimmt damit das Volumverhältniss zwischen kohlensaurem Gas und Stickgas, und berechnet hieraus, nachdem die Menge des Kohlenstoffs in der Verbindung durch einen nach oben beschriebener Weise angestellten Versuch bestimmt ist, die Menge des Stickstoffs.

2. Man bringt das Gemenge der Verbindung mit Kupferoxyd in die Mitte einer Röhre, deren zugeschmolzenes Ende ein kohlensaures Salz, wie kohlensaures Bleioxyd, kohlensaures Kupferoxyd, oder 2fach kohlensaures Natron enthält, aus dem sich durch Erhitzen Kohlensäure entwickeln lässt. Ist durch Entwicklung derselben, so wie durch Auspumpen mit der Luftpumpe, zuerst alle Luft ausgetrieben, so erhitzt man das Kupferoxydgemenge und fängt das entwickelte Gas über wässrigem Kali auf, welches die Kohlensäure absorbirt, und das Stickgas übrig lässt; das noch in der Verbrennungsröhre enthaltene Stickgas wird durch neues Erhitzen des übrigen kohlensauren Salzes ausgetrieben. So erhält man die absolute Menge des Stickgases, dessen Volum auf das Gewicht berechnet wird. — Bei dem Verfahren 1 und 2 hält das vordere Ende der Verbrennungsröhre fein vertheiltes Kupfer, welches im Glühen erhalten wird, um, wenn ein Theil des Stickstoffs vom Kupferoxyd Sauerstoff aufgenommen und sich in Stickoxyd oder Untersalpetersäure verwandelt hätte, diesen Sauerstoff wieder zu entziehen.

3. Man mengt die Stickstoff-haltende Substanz mit einem grossen Ueberschuss von mit gepulvertem Kalk zusammengeschmolzenem Natronhydrat, und erhitzt das Gemenge in einer Röhre allmälig bis zum Glühen; hierbei wird aller Stickstoff in Gestalt von Ammoniak entwickelt; dieses wird in Salzsäure aufgefangen, und hieraus durch Zweifachchlorplatin als Platinsalmiak gefällt, welches mit Aetherweingeist gewaschen, und aus dessen Gewicht das des Stickstoffs berechnet wird.

Die Gegenwart von Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Arsen u. s. w. in organischen Verbindungen erfordert noch besondere Behandlungen.

Ausführliche Beschreibungen der verschiedenen Verfahrungsweisen bei der organischen Elementaranalyse finden sich vorzüglich in: Gay-Lussac u. Thénard, *Recherches* 2, 265; auch *Gilb.* 37, 401. — Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, Ausg. 3, 6, 28. — Liebig, *Handwörterbuch* 1, 357. — Mitscherlich, *Lehrb. d. Chem.* Aufl. 4, 1, 1, 125. — Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts.* 5, 4; auch in *J. Pharm.* 20, 129.

Einzelne Verfahrungsweisen und Abänderungen bei der Elementaranalyse, alphabetisch:

Babington. Bestimmung des Wassers. *Quart. J. of Sc.* 19, 182.

Bérard. Mit Kupferoxyd. *Ann. Chim. Phys.* 5, 290; auch *Schw.* 22, 439; auch *N. Tr.* 2, 2, 192.

Berthollet. Die Dämpfe durch eine weissglühende Porcellanröhre geleitet, das erzeugte Gasgemenge analysirt. *Mém. d'Arcueil* 3; auch *Schw.* 29, 490.

Berzelius. Analyse durch chlorsaures Kali. *Ann. Phil.* 4, 323. — Durch Kupferoxyd und chlorsaures Kali zugleich. *Pogg.* 19, 308. — Durch Kupferoxyd; Feuchtigkeit darin; durch Bleioxyd oder chromsaures Bleioxyd bei Schwefelsäure haltenden Verbindungen, um das Entweichen von schwefliger Säure zu hindern. *Pogg.* 44, 389. — Stickstoffbestimmung durch Kalihydrat. *J. pr. Chem.* 23, 231.

Bromeis. Bei flüchtigen Stickstoffverbindungen dient Kalk-Natron nicht zur Stickstoffbestimmung. *Ann. Pharm.* 52, 134.

Brunner. Verbrennung in Sauerstoffgas. *Pogg.* 26, 497; 34, 325. — Verbrennung in Luft. *Pogg.* 44, 138.

Bunsen. Bestimmung des Stickstoffs. *Ann. Pharm.* 37, 27. — Bestimmung von Arsen und Quecksilber. *Ann. Pharm.* 37, 2 u. 41.

Chevreul. Verbrennung durch Kupferoxyd. *Recherches chim. sur les corps gras* 8.

Claus. Verbrennung durch Sauerstoffgas. *J. pr. Chem.* 25, 256.

COOPER. Mit Kupferoxyd und Weingeistlampen. *Ann. Phil.* 23, 170.
COUERBE. Mit Kupferoxyd. *Ann. Chim. Phys.* 52, 352.
CRUM. Mit Kupferoxyd. *Ann. Phil.* 21, 85.
DÖBEREINER. Mit Kupferoxyd. *Schw.* 17, 369; ferner *N. Tr.* 2, 1, 357.
DÖPPING u. SCHLOSSBERGER. Stickstoffbestimmung. *Ann. Pharm.* 52, 107.
DUMAS. Bestimmung des Stickstoffs. *Ann. Chim. Phys.* 44, 133 u. 172; 47, 198 u. 324 (diese 2 Abhandlungen auch *N. Tr.* 25, 2, 237); 53, 171.
DUMAS u. PELLETIER. Mit Kupferoxyd; Stickstoffbestimmung. *Ann. Chim. Phys.* 24, 163 u. 187; auch *Schw.* 40, 76; auch *Kastn. Arch.* 1, 385; auch *N. Tr.* 9, 1, 129.
DUMAS u. PIRIA. Antimonige Säure bei Kaliverbindungen. *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 365 u. 366.
DUMAS u. STAS. Genaue Kohlenstoffbestimmung. *Ann. Chim. Phys.* 76, 38; *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 38.
ERDMANN. Kurze Zeit geschmolzenes Chlorcalcium absorbirt keine Kohlensäure. *J. pr. Chem.* 13, 424. — Kork zwischen Verbrennungsrohr und Chlorcalciumrohr mit Bleiblech bedeckt. *J. pr. Chem.* 13, 513. — Verbrennung im Sauerstoffgas. 19, 322. — Absorption des Sauerstoffgases durch die Kalilauge. 22, 258.
ERDMANN u. MARCHAND. Stickstoffbestimmung. *J. pr. Chem.* 14, 206; 22, 148. — Verbrennung im Sauerstoffgas. 23, 175; 27, 129.
FELLENBERG. Kalihaltende Verbindungen mit Kupferoxyd. *Pogg.* 44, 447.
GAY-LUSSAC. Analyse mit Kupferoxyd. *Ann. Chim.* 96, 306; auch *Schw.* 16, 84; — ferner *J. Pharm.* 8, 581; auch *Repert.* 15, 184.
GAY-LUSSAC u. LIEBIG. Analyse des Knallsilbers. *Ann. Chim. Phys.* 25, 290.
GROS. Analyse von Chlor-haltenden Verbindungen. *Ann. Pharm.* 27, 243.
O. HENRY u. PLISSON. Eigenthümliche Methode. *J. Pharm.* 16, 249 u. 581; 17, 437; 18, 285; 19, 16; 20, 54.
HERMANN. Analyse des Steinöls. *Pogg.* 18, 386.
HESS. Bestimmung des Wasserstoffs. *Pogg.* 43, 577; auch *Ann. Pharm.* 26, 189. — Analyse durch Sauerstoffgas. *J. pr. Chem.* 17, 98; auch *Pogg.* 46, 179; — ferner *J. pr. Chem.* 17, 399; — *Pogg.* 47, 212.
LERCH. Analyse von Baryt-Verbindungen mit Kupferoxyd. *Ann. Pharm.* 49, 216.
LIEBIG. Stickstoffbestimmung u. s. w. *Pogg.* 17, 391; 18, 357. Stickstoffbestimmung und Kaliapparat. *Pogg.* 21, 1. — Analyse von Chlorverbindungen. *Pogg.* 24, 261. — Austrocknung der zu analysirenden Verbindungen; Stickstoffbestimmung. *Pogg.* 27, 679. Wasserstoffbestimmung. *Ann. Pharm.* 26, 192.
LIEBIG u. WÖHLER. Analyse weinschwefelsaurer Salze. *Pogg.* 22, 486. — Austrocknen des Kupferoxyd-Gemenges in der Röhre. *Pogg.* 26, 330. — Bei schwefelhaltigen Verbindungen Bleihyperoxyd vor dem Chlorcalciumrohr, um die schweflige Säure zu absorbiren. *Ann. Pharm.* 26, 270.
LÖWIG. Den Schwefel organischer Verbindungen durch Glühen mit Salpeter und kohlensaurem Baryt zu bestimmen.
MAGNUS. Verdunsten von Wasser aus dem Kaliapparat. *Pogg.* 40, 587.
MALLET. Galvanische Umkleidung des Verbrennungsrohrs mit einer Kupferhaut. *Phil. Mag. J.* 22, 439.
MANZINI. Stickstoffbestimmung. *N. J. Pharm.* 2, 98.
MARCHAND. Wasser vom Stöpsel der Verbrennungsröhre herrührend; verschiedene Einrichtung des Kaliapparats. *J. pr. Chem.* 13, 409.
MELSENS. Stickstoffbestimmung. *Compt. rend.* 20, 1437.
MICHAELIS. Stickstoffbestimmung. *Schw.* 25, 461.
MULDER. Analyse von Stickstoffverbindungen und von nicht pulverisirbaren faserigen Stoffen. *Pogg.* 40, 213 u. 266. — Analyse schwefelhaltiger und phosphorhaltiger Verbindungen. *J. pr. Chem.* 15, 190. — Moder durch Kupferoxyd und chlorsaures Kali zu verbrennen. *J. pr. Chem.* 21, 206.
OPPERMANN. Analyse des Terpenthinöls. *Pogg.* 22, 196.
PERSOZ. Analyse durch schwefelsaures Quecksilberoxyd. *Ann. Chim. Phys.* 75, 5.

PFAFF. Analyse Stickstoff-haltender Körper. *Schw.* 61, 494; 62, 42.
PROUT. Besonderer Apparat für die Analyse durch Kupferoxyd. *Ann. Phil.* 15, 190; auch *Schw.* 29, 487. — Besonderer Apparat für die Verbrennung durch Sauerstoffgas. *Phil. Transact.* 1827, 355; auch *Schw.* 53, 218.
REISET. Stickstoffbestimmung. *Compt. rend.* 15, 134; ferner *N. Ann. Chim. Phys.* 8, 232.
RICHARDSON. Analyse der Steinkohle durch Kupferoxyd; ihr Stickstoff bestimmt; Analyse durch chromsaures Bleioxyd. *Ann. Pharm.* 23, 44 u. 58.
RIGG. Eigenthümliches Verfahren. *Phil. Mag. J.* 12, 31 u. 232.
H. ROSE. Kaliapparat mit Kalihydrat-Röhre verbunden; das von wässrigem Kali absorbirte Sauerstoffgas durch Luft auszutreiben. *Pogg.* 48, 66.
TH. SAUSSURE. Verbrennung in Sauerstoffgas. *Bibl. brit.* Nr. 448, 333.
SCHRÖTTER. Analyse durch Kupferoxyd in eigenthümlicher Röhre. *Zeitschr. Phys.* v. W. 4, 21.
SERULLAS. Analyse durch Sauerstoffgas, ähnlich wie bei PROUT. *Ann. Chim. Phys.* 39, 182.
URE. Analyse durch Kupferoxyd mit besonderem Apparat. *Phil. Transact.* 1822, 457.
VARRENTRAPP u. WILL. Stickstoffbestimmung nach Methode 3. *Ann. Pharm.* 39, 257; 45, 95.
WÖHLER. Manganoxydoxydul statt Bleihyperoxyd zur Absorption des sich aus Schwefelverbindungen entwickelnden schwefligsauren Gases. *Ann. Pharm.* 50, 13.
ZEISE. Analyse von Schwefelverbindungen. *Pogg.* 31, 411; 35, 490 u. 495. — Analyse von Chlorverbindungen. *Pogg.* 40, 245.

4. Selbstentmischung, freiwillige Zersetzung.

Hierunter versteht man Zersetzungen einfacher oder gemengter organischer Körper bei gewöhnlicher Temperatur, bei welchen bloss Luft und Wasser mitwirken. Zu den meisten dieser Zersetzungen sind Wasser und Luft zugleich nöthig, und nur die kleinere Zahl der organischen Verbindungen ist derselben fähig.

Die Selbstentmischung besteht theils darin, dass die organische Materie in der umgebenden Luft eine langsame Verbrennung erleidet, theils darin, dass sich die Elemente derselben nach andern Verhältnissen unter einander vereinigen und somit neue Verbindungen bilden. Ersteren Process der langsamen Verbrennung kann man als *Verwesung*, letzteren als *Gährung* oder *Fäulniss im weitesten Sinne* bezeichnen. Ist letzterer Process der innerlichen Zersetzung mit üblem Geruch verknüpft, wie dieser sich vorzüglich bei Stickstoff-haltigen und Schwefel-haltigen Verbindungen zeigt, so wird er vorzugsweise *Fäulniss* genannt, im entgegengesetzten Falle, besonders wenn hierbei brauchbare Producte entstehen, *Gährung*. Beide Processe, der der langsamen Verbrennung und der der innerlichen Zersetzung pflegen gewöhnlich gleichzeitig statt zu finden; reichlicher Luftzutritt begünstigt ersteren, sparsamer letzteren; daher erfolgt die Verwesung mehr auf der Oberfläche, und die Gährung mehr im Innern. Manche Materien haben mehr Neigung zur Verwesung, andere mehr zur Gährung.

Verwesung. Eine bei Zutritt von Luft und Wasser erfolgende langsame Verbrennung, von einem Gährungsprocess begleitet. Das

Wasser wirkt hier ohne Zweifel, wie beim Rosten des Eisens: es absorbirt den Sauerstoff der Luft und trägt ihn in tropfbarer Form auf die Bestandtheile der organischen Verbindung über.

Einfache Oxydationen organischer Verbindungen an der Luft, z. B. die des Aldehyds zu Essigsäure, oder die Verharzung der flüchtigen Oele an der Luft (IV, 76), dürften nicht zur Verwesung zu zählen sein.

Bei der Verwesung verbrennt der Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser, und der Stickstoff entwickelt sich theils gasförmig, theils verwandelt er sich in salpetrige und Salpetersäure. Indem hierbei die organische Verbindung immer mehr Kohlenstoff und Wasserstoff verliert, sollte man glauben, der Rückstand müsse immer reicher an Sauerstoff werden. Dieses ist aber nicht immer der Fall. Es kann z. B., während sich Kohlenstoff der Verbindung mit Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure verbindet, ein grosser Theil des in der Verbindung enthaltenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoff als Wasser austreten, so dass der Rückstand Kohlenstoff-reicher wird, als die ursprüngliche Verbindung. So verhält es sich nach SAUSSURE beim Verwesen des Holzes zu dem Kohlenstoff-reicheren Moder, welcher aber dann beim weiteren Verwesen endlich ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrennt.

Eine verwesende Substanz kann andere Stoffe in den langsamen Verbrennungsprocess hineinziehen. — Verwesende organische Stoffe, mit einem Gemenge von Wasserstoffgas mit Luft oder Sauerstoffgas umgeben, veranlassen deren Verdichtung zu Wasser. SAUSSURE. (vgl. I, 510.) Verwesende Körper, in Berührung mit Wasser und Weingeist, bestimmen diesen, sich zu Essigsäure zu oxydiren. LIEBIG.

Die Verwesung ist von einer *Wärmeentwicklung* begleitet, welche gewöhnlich, weil sie langsam erfolgt, und wegen der Abkühlung durch die Umgebung, bloss wenige Grade beträgt, aber sich bei grösseren Massen unter günstigen Umständen bis zur raschen Verbrennung steigern kann. (IV, 77.) Dampfen des Mistes. — Selten zeigt sich bei der Verwesung *Lichtentwicklung*, wie beim faulenden Holze u. s. w. (I, 182.)

Ueber das Verhalten des Stickstoffs beim Verwesen ist Viererlei zu bemerken:

1. Der Stickstoff einer organischen Verbindung entwickelt sich als Gas, besonders bei freiem Luftzutritt, in der Sonne und bei Abwesenheit von Salzbasen.

2. Er verwandelt sich in Salpetersäure vorzugsweise bei freiem Luftzutritt, im Schatten und bei Gegenwart einer Salzbasis, welche durch prädisponirende Affinität die Bildung der Salpetersäure begünstigt (I, 801; II, 68). Diese Basis kann kohlensaures oder pflanzensaures Kali, Natron, Kalk oder Bittererde sein; denn die Kohlensäure entweicht im Verhältniss, als Salpetersäure zum Alkali tritt, und die organische Säure wird durch die langsame Verbrennung zerstört. Auch das sich im Innern der Masse durch Gährung bildende Ammoniak kann, an die Oberfläche gelangend, den hier frei werdenden Stickstoff zur Oxydation disponiren, in deren Folge salpetersaures Ammoniak entsteht, wie dieses schon THAER u. EINHOF beim Faulen des Kuhkoths wahrnahmen, und es kann sich auch der Stick-

stoff des Ammoniaks selbst zu Salpetersäure oxydiren, wenn fixe Salzbasen vorhanden sind. KUHLMANN (I, 801, unten). Nach VAUDINS Versuchen (s. unten) scheint der Bildung der Salpetersäure die der salpetrigen voraus zu gehen.

3. Der Stickstoff der Verbindung vereinigt sich mit Wasserstoff derselben zu Ammoniak, welches sich meistens als kohlensaures Salz entwickelt. Dieses Ammoniak ist nicht sowohl ein Verwesungs- als vielmehr ein Gährungs-Product.

4. Stickstoff-freie organische Verbindungen scheinen beim Verwesen unter gewissen Umständen aus der Luft Stickstoff aufzunehmen, theils in Gestalt von Ammoniak, theils von salpetriger Säure.

Das Extract von *Hyoscyamus*, längere Zeit aufbewahrt, entwickelt im Innern kohlensaures Ammoniak, aber auf der Oberfläche bedeckt es sich mit Nadeln von salpetersaurem Ammoniak. FLASHOFF (*N. Tr.* 11, 2, 134).

Die Blätter von Runkelrüben, welche auf magerem, sandigem Boden wachsen, halten nicht merklich Salpeter (bei fettem Boden viel), sondern vorzüglich äpfelsaures und oxalsaures Kali. Wenn sie aber einige Monate an Bindfaden aufgehängt waren, so sind sie mit Salpeter durchdrungen, und mit feinen Krystallen bedeckt, indem durch die Zersetzung der Stickstoffhaltigen Materie Salpetersäure gebildet sein muss, und die Oxalsäure und Aepfelsäure sind nun ganz verschwunden. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 35, 261; auch *Pogg.* 10, 506).

Quassienextract, ein Jahr hindurch der freien Luft dargeboten, hält mehr Salpeter, als wenn es dieselbe Zeit in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt wurde. PLANCHE (*J. Pharm.* 23, 548).

Nicht genug abgedampftes Extract von *Borago off.* entwickelt beim Umrühren Stickoxydgas. GUIBOURT (*J. Pharm.* 12, 134).

Das wässrige Infus der Pomeranzenblätter, in flachen Tellern an der Luft abgedampft, liefert nach VAUDIN ein Extract, welches einige Stunden der feuchten Luft dargeboten, dann in einem Topfe vereinigt, sich durch Entwicklung von salpetriger Säure bedeutend aufbläht, und einige Monate hindurch dieses Gas entwickelt, so oft man es umrührt. Aehnlich verhält sich das warme wässrige Infus oder Decoct folgender Pflanzentheile, wenn es in flachen Tellern abgedampft, dann der feuchten Luft ausgesetzt, dann weiter abgedampft wird: *Glycyrrhiza glabra* (getrocknete Wurzel), *Phaseolus vulgaris* (an der Pflanze vertrocknete Hülse), *Vicia Faba* (Stängel, Blätter und Hülsen, nach dem Vertrocknen), *Trifolium pratense* (getrocknetes Kraut), *Guajacum off.* (Rinde), *Quassia amara* (Holz), *Althaea off.* (Wurzel), *Tilia europaea* (Blätter, 1 Monat getrocknet), *Brassica oleracea* (abgestorbene Blätter, *Chelidonium majus* (Kraut, 1 Monat getrocknet), *Sanicula europaea* (Kraut, lange aufbewahrt), *Sambucus nigra* (alte Blüthen), *Cinchona* (Kalisaya-China), *Vinca minor* (Blätter und Blüthen, 1 Monat getrocknet), *Datura Strammonium* und *Solanum nigrum* (von beiden Kraut, 1 Monat getrocknet), *Cynoglossum off.*, *Borago off.*, *Lycopsis arvensis* (von allen 3 das Kraut, 1 Monat getrocknet), *Glecoma hederaceum* (Kraut und Blüthe, lange aufbewahrt), *Verbascum Thapsus* (am Stamm abgestorbene Blätter), *Helianthus annuus* (abgestorbene Blätter), *Salix alba* (alte Rinde), *Populus nigra* (alte Rinde), *Populus tremula* (abgestorbene Blätter, verfaultes Holz, Sägspäne), *Ulmus campestris* (abgefallene Blätter), *Quercus Robur* (sehr alte Lohe), *Corylus Avellana* (Blätter, 1 Monat getrocknet), *Pinus Abies* (alte Rinde), *Cannabis sativa* (alte Blätter), *Asparagus off.* (Kraut mit Beeren), *Scilla maritima* (die gepulverte Wurzel 3 Monat der Luft dargeboten), *Juncus conglomeratus* (abgestorbenes Kraut), *Secale cereale* (Wurzeln, Halme, entkörnte Aehren, Korn, Stroh vom Strohdach, sowohl der untere Theil, als der der Luft dargebotene), *Triticum aestivum*, *Avena sativa* (bei beiden die grüne Pflanze, 1 Monat getrocknet), *Hordeum vulgare* (Halm und Aehre), *Lichen islandicus* (1 Monat getrocknet), *Polypodium Filix mas* (Wurzel mit Wasser und Weingeist erschöpft, dann der Luft ausgesetzt), *Polypodium*

Filix femina (die grünen Blätter 1 Monat getrocknet). — Nur müssen diese Pflanzentheile einige Wochen der Luft dargeboten werden, wenn sich in ihnen Stickoxyd zeigen soll. Dieses entwickelt sich theils beim Umrühren des Extracts von selbst, theils, wenn es weniger beträgt, beim Zufügen von Weinsäure, welche, wenn das Extract bloss Salpeter hält, kein Stickoxyd entwickelt. — Der Saft der frischen Pflanzen liefert mit Weinsäure nie salpetrigsauren Dampf. Die Bildung von salpetriger Säure in Pflanzentheilen erfolgt viel schneller in feuchter als in trockner Luft. Die Luft liefert den Stickstoff und den Sauerstoff zur Bildung der salpetrigen Säure. VAUDIN. [SAUSSURE (*Bibl. univ.* 56, 130) bemerkt mit Recht, dass hier der Stickstoff auch von einer Stickstoff-haltigen Verbindung des Pflanzentheils geliefert werden konnte.]

Vorzüglich die Holzfaser in den Pflanzenkörpern scheint den Stickstoff der Luft anzuziehen, welcher sich dann oxydirt und als salpetrige Säure mit der Holzfaser verbunden bleibt, bis diese in Salpetersäure übergeht, die sich dann des Kalis und Kalks in den vorhandenen pflanzensauren Salzen bemächtigt. Zieht man Süssholz 22 mal mit erst kaltem, dann heissem Wasser aus, so entwickelt selbst das letzte Extract mit Weinsäure noch salpetrige Dämpfe. Der aus dem frischen Kraute von *Lycopsis arvensis* ausgepresste Saft hält weder salpetrige Säure noch Salpeter; aber der ausgepresste Rückstand, 4 Wochen lang der Luft dargeboten, liefert mit heissem Wasser ein Extract, welches mit Weinsäure salpetrige Säure entwickelt, und auf glühenden Kohlen Verzischen zeigt. — Zieht man *Lichen islandicus* vielmals mit Wasser aus, erst kalt, dann heiss, und setzt die Flechte nach jedesmaligem Ausziehen längere Zeit der Luft aus, so liefern alle diese Extracte salpetrige Säure und Salpeter. VAUDIN (*J. chim. méd.* 8, 674; 9, 321).

Hiermit verwandt, aber nicht genügend aufgeklärt, sind folgende Erfahrungen, bei welchen sich erst in Folge der Gährung Stickoxydgas entwickelte: Blätter des Waids entwickelten nach 2—3tägigem Gähren Stickoxydgas. CHEVALLIER. — Das Kraut des Wermuths, mit Wasser in eine Destillirblase eingedrückt, entwickelte am folgenden Tage beim Anfang der Destillation Stickoxydgas. TILLOY. — Beim Gähren von Runkelrübensaft, dem keine Schwefelsäure zugefügt war, entwickelte sich dasselbe Gas. DEROSNE. — Von der Bereitung des Runkelrübenzuckers abfallender Syrup, welcher keine freie Säure, sondern kohlensaures Ammoniak enthielt, mit Wasser verdünnt und mit Bierhefe versetzt, kam kaum ins Gähren, unter Entwicklung von Kohlensäure, als sich auch Stickoxydgas entwickelte und die Gährung hemmte. Verdünnte man ihn aber nur mit der doppelten Wassermenge, fügte so viel Schwefelsäure hinzu, dass er schwach sauer reagirte, wobei sich viel Kohlensäure entwickelte, und erhitzte ihn eine Viertelstunde lang zum Kochen, welches keine Entwicklung von Stickoxyd veranlasste, so ging er nach der Abkühlung mit Hefe vollständig in die Weingährung über, ohne Stickoxyd zu entwickeln. TILLOY (*J. Pharm.* 12, 133).

Bei sparsam hinzutretender Luft scheint Wasserstoff der organischen Verbindung mit dem Stickstoff der Luft zu Ammoniak zusammen zu treten, welches dann den in Berührung mit solchen faulenden Stoffen wachsenden Schimmelpflanzen den nöthigen Stickstoff liefern kann.

Stellt man in einer verschlossenen Flasche eine wässrige Lösung von Milchzucker oder gemeinem Zucker mit dem 7fachen Luftvolum 3 Monate lang hin, und unterwirft den Schimmel, der sich besonders beim Milchzucker reichlich erzeugt, der trocknen Destillation, so erhält man viel Ammoniak; es hat sich also in der Schimmelpflanze neben Cellulose (Holzfaser) eine Stickstoff-haltige Materie gebildet, ohne Zweifel Protein; denn zieht man die aus Milchzucker erzeugte Schimmelpflanze durch Essigsäure aus, so wird diese Flüssigkeit durch Cyaneisenkalium gefällt. — Stärkmehl von *Arrow-Root*, mit Wasser in einer Luft-haltenden Flasche aufbewahrt, wird bald sehr trüb, gibt in 10 Wochen einen weissen Bodensatz nebst viel Schimmel in der Masse, zuletzt auch ein wenig auf der Oberfläche. Eine Schimmelpflanze dieser Art, mit Kartoffelstärkmehl erhalten, liefert bei der trocknen Destillation starke Spuren von Ammoniak. — Humussäure und Zucker, mit wenig Wasser befeuchtet und 6 Monate lang mit Luft in einer verschlossenen Flasche hingestellt, entwickelt mit Kali viel Ammoniak. — Gut ausgeglühte Holz-

kohle, noch heiss in eine Luft-haltende Flasche gebracht, und mit Wasser und gemeinem Zucker, Milchzucker, arabisch Gummi oder Kartoffelstärkmehl verschlossen 6 Sommermonate hindurch hingestellt, entwickelt bei der Destillation mit Kali Ammoniak, besonders viel bei Anwendung von Milchzucker. [Diese Versuche sind nicht beweisend, weil die Holzkohle Cyankalium halten kann. Gm.] — Eben so scheint Holzfaser, welche in den untern Schichten der Ackererde bei sparsam hinzutretender Luft verfault, Ammoniak zu bilden, indem der Wasserstoff des Holzes sich dem einen Theile nach mit dem Sauerstoff, dem andern nach mit dem Stickstoff der Luft vereinigt. Dieses Ammoniak kann dann weiter in Salpetersäure übergehen, Kuhlmann's Vermuthung (I, 801, unten) gemäss. So würde sich erklären die Salpeterbildung in den von J. Davy beschriebenen Höhlen auf Zeilan, wo keine thierische Substanzen anzunehmen sind [aber doch jedenfalls Stickstoff-haltende vegetabilische], die Salpeterbildung in Indien, Spanien, Aegypten, in den Grotten an den Ufern der Seine und in vielen Kellern. Mulder (*J. pr. Chem.* 32, 326 u. 344).

Feuchtes Holz, in eingeschlossener Luft verfaulend, verwandelt deren Sauerstoffgas in ein gleiches Volum kohlensaures Gas, und erzeugt dabei noch viel mehr Wasser, als Kohlensäure. Saussure. Dabei wird aber zugleich etwas Stickgas der Luft absorbirt, welches theils Ammoniak bildet, theils als Stickstoff in das sich neben andern moderartigen Substanzen bildende Nitrolin eingeht. Hermann (*J. pr. Chem.* 27, 165). Das Genauere s. bei Holzfaser.

Mehrere organische Verbindungen zeigen die langsame Verbrennung nicht bei gewöhnlicher Temperatur oder im Dunkeln, aber wohl bei mässiger Erwärmung oder im Lichte, besonders im Sonnenlichte.

Neben der Erhitzung ist Luft nöthig; Stoffe, welche bei 100 bis 120° bei abgehaltener Luft keine Veränderung erleiden, werden an der Luft schon bei schwächerer Erhitzung zersetzt. Chevreul (*Analyse organique* 69).

Verbindungen, welche sich bei Mittelwärme im Dunkeln an der Luft halten, verändern sich bei einwirkendem Lichte.

Diese Veränderungen im Lichte zeigen vorzüglich viele organische Farbstoffe, welche dadurch gebleicht werden.

Bei den folgenden Versuchen von Chevreul wurden gefärbte Zeuge in verschiedenen Medien 2 Jahre lang dem Sonnenlichte ausgesetzt.

1. Im luftleeren Raume: Es hält sich Indig, Safflor und Orseille auf Wolle, Seide und Baumwolle, Orlean auf Seide und Baumwolle, Cörulinschwefelsäure auf Seide; aber Orlean auf Wolle, Cörulinschwefelsäure auf Wolle und Baumwolle und Curcuma, so wie Berlinerblau auf allen 3 Zeugen wird entfärbt. [Entweder bedurfte es zu dieser Entfärbung keines Sauerstoffs, oder das Vacuum war nicht vollständig.]

2. In ganz trockner Luft: Indig hält sich auf Wolle und Baumwolle, weniger auf Seide; Cörulinschwefelsäure hält sich ziemlich auf Seide, wenig auf Wolle und Baumwolle; Orseille wird auf Wolle und Seide bis auf eine röthliche Färbung, auf Baumwolle völlig zerstört; Orlean auf Wolle bleibt ziemlich roth, der auf Seide wird blass rothgelb, und der auf Baumwolle wird völlig entfärbt; Curcuma und Safflor auf allen 3 Zeugen werden ganz zerstört. Berlinerblau auf Baumwolle bleicht wenig, auf Wolle und Seide mehr.

3. In einem luftleeren, mit Wasserdampf gefüllten Gefässe: Safflor auf Baumwolle wird nur etwas violetter, hält sich aber nicht auf Wolle und Seide; Orseille hält sich auf Wolle und Seide, nicht auf Baumwolle; Curcuma und Orlean verschiessen auf Wolle und Baumwolle; Berlinerblau wird schneller gebleicht, als im Vacuum.

4. In mit Wasserdampf gesättigter Luft: Indig auf Wolle, Orseille, Safflor und Berlinerblau auf allen 3 Zeugen, Curcuma und Orlean auf Seide und Wolle, verhalten sich, wie in ganz trockner Luft; dagegen werden in der feuchten Luft viel schneller entfärbt: Indig auf Baumwolle, Cörulinschwefelsäure auf allen 3 Zeugen und Curcuma und Orlean auf Baumwolle.

5. In freier Luft: Aehnliches Verhalten, wie bei 4.

6. In trocknem Wasserstoffgas: Aehnliches Verhalten, wie im Vacuum.

7. In mit Wasserdampf gesättigtem Wasserstoffgas. Wie in Wasserdampf. CHEVREUL (*Ann. Chim. Phys.* 66, 71).

Frische Blumen, unter farblosem Glase dem Sonnenlichte dargeboten, verhalten sich, wie folgt: *Rosa gallica:* Werden schnell so blass, wie die von *Rosa centifolia,* behalten aber ihren Wohlgeruch. — *Viola odorata:* Schnelle Entfärbung und Bräunung. — *Malva sylvestris:* Werden bald hell-, dann dunkelbraun. — *Verbascum Thapsus:* Verlieren bald Farbe und Aroma, schwellen dann auf, backen zusammen und zerfallen zu einem braunen Pulver von ammoniakalischem Geruch. — *Calendula off.:* Blasser gelbe Färbung. — *Tussilago Farfara:* Baldige braune Färbung, dann Gährung. — *Gnaphalium dioicum:* Farbe bleibt ungeschwächt. — *Convallaria majalis:* Die weisse Farbe geht in die hellbraune über, ohne weitere Veränderung. LANGLOIS (*Bull. Pharm.* 3, 88).

Die wässrige oder weingeistige Tinctur der rothen Nelke wird unter blauem Glase im Sonnenlichte entfärbt, eben so damit gefärbtes Papier oder Baumwolle, während diese im Dunkeln auch bei 50° unverändert bleiben. Auch die weingeistige Safrantinctur wird im Licht entfärbt, während die von rothem Sandelholz und von China sich ziemlich gut hält. — Das gelbe Pfeffermünzöl und Sadebaumöl wird im Sonnenlichte farblos, das blaue Chamillenöl und das farblose Terpenthinöl wird darin gelb. — Setzt man über aromatische Pflanzentheile destillirte Wässer (Lösungen von flüchtigem Oel in Wasser) in verschlossenen Gläsern einige Monate der Sonne aus, so bleibt das von Rosen und Sadebaum klar, das von Pfeffermünze, Thymian und Fenchel wird milchig, ohne Lackmus mehr zu röthen, als auch vorher. A. VOGEL (*J. Pharm.* 1, 199).

Hierher gehört auch die Entfärbung des Leinöls im Sonnenlichte.

Gefärbte Zeuge, welche im Sonnenlicht allmälig verschiessen, erleiden dieselbe Veränderung in 1 bis 2 Stunden, wenn man sie im Dunkeln bei Luftzutritt einer Hitze von 160 bis 200° aussetzt. Nachstehende Versuche wurden angestellt mit Seidenzeug, durch Safflor rosa gefärbt, und mit Wollenzeug, durch Campescheholz violett, durch Fernambuk roth und durch Wau oder Curcuma gelb gefärbt, immer mittelst einer Alaunbeize. Die gefärbten Zeuge wurden in einer heberförmigen Röhre in ein bis zu der bestimmten Temperatur erhitztes Quecksilberbad getaucht, aus welcher die Schenkel oben herausragten, um von Zeit zu Zeit frische Luft hindurchzuleiten.

Das mit Safflor gefärbte Zeug war bei 120° nach 1 Stunde unverändert, wurde aber bei 160° in 1 Stunde schmutzig weiss. — Das mit Campesche gefärbte Zeug veränderte sich bei 150° in 1 Stunde wenig, wurde aber bei 180° in 1 Stunde rothbraun. — Das mit Fernambuk gefärbte Zeug hielt sich bei 140° in 2 Stunden unverändert, aber bei 190° wurde es in 2 Stunden viel blasser. — Das durch Wau gefärbte Zeug veränderte sich bei 160° in $2\frac{1}{2}$ Stunde nicht, färbte sich aber in derselben Zeit bei 200° mehr rothgelb. — Das mit Curcuma gefärbte Zeug veränderte sich bei 150° in $1\frac{1}{2}$ Stunde wenig, aber bei 200° ging in derselben Zeit seine pomeranzengelbe Farbe in die rostbraune über. — Leitete man mit Feuchtigkeit beladene Luft durch den Heber, so erfolgten diese Farbenänderungen viel schneller. — Diese Farbenänderungen durch Hitze sind genau dieselben, wie die, welche das Licht in längerer Zeit hervorbringt, und in beiden Fällen ist das Zeug morsch geworden. Diese Veränderungen beruhen daher auf einer langsamen Verbrennung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* 2, 196).

Das gelbe Guajakharz in Pulver, oder in Papier verbreitet (indem dieses mit der weingeistigen Lösung des Harzes getränkt und getrocknet wird), färbt sich grün, wenn man es bei Luftzutritt dem Lichte darbietet, aber nicht in einem mit kohlensaurem Gas gefüllten Glase; also bewirkt das Licht eine langsame Oxydation. WOLLASTON (*Gilb.* 39, 291).

vgl. noch (I, 166, oben).

Die *Gährung* (mit Inbegriff der Fäulniss) beruht, wie die trockne Destillation, auf einer geänderten Zusammenfügung der in der organischen Verbindung bereits vorhandenen Elemente; doch treten hierzu häufig noch die Elemente des Wassers, ohne dessen Gegenwart keine Gährung möglich ist. — Ausserdem ist zur Einleitung der Gährung häufig der freie Zutritt der Luft erforderlich, worauf sie auch bei abgehaltener Luft fortschreiten kann. GAY-LUSSAC.

Bei der Gährung zerfallen höhere organische Verbindungen theils in niedrigere, theils auch in unorganische, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak oder Hydrothion, theils in einfache Stoffe, wie Wasserstoffgas und Stickgas. Bei manchen Gährungen entsteht keines der genannten Gase, und sie erfolgen ohne Gasentwicklung. Ohne Zweifel sind die Affinitäten, welche auf die Bildung niedriger organischer Verbindungen, so wie unorganischer hinwirken, nebst der Affinität der Wärme zum Stickstoff und Wasserstoff, grösser, als diejenige, durch welche die ursprüngliche Verbindung zusammengehalten wird. Hiermit hängt es ohne Zweifel zusammen, dass die Gährung von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, welche mit zur Selbstentzündung organischer Körper beitragen kann.

Gährende Substanzen haben meistens das Bestreben, der Luft und andern Körpern Sauerstoff zu entziehen. Bei fortwährendem Luftzutritt ist daher der Gährungsprocess auf der Oberfläche vom Verwesungsprocess begleitet. — Faulende Stoffe reduciren aus verdünntem schwefelsauren Eisenoxydul Schwefeleisen (III, 218). Auch die warme Indigküpe gehört hierher. s. Indig.

Am geeignetsten zur Gährung sind mehrere Stickstoff-reiche Verbindungen, nämlich die eiweissartigen oder Protein-Stoffe, wie Albumin, Fibrin, Casein, Emulsin, Legumin, Gliadin, Kleber u. s. w. und die leimartigen Stoffe, wie die aus Leimsubstanz bestehenden Häute und andere Gewebe, Thierleim, Chondrin, Osmazom u. s. w. Dagegen gibt es andere Stickstoff-reiche Verbindungen, wie Harnsäure, Alkaloide, Indig u. s. w., welche wenigstens für sich nicht der Fäulniss fähig sind, und selbst einige zu den Proteinstoffen zu zählende, aber cohärentere Verbindungen, wie Haare, Horn und hartgekochtes Albumin, sind nur einer sehr langsamen Vermoderung fähig. Erstere dagegen bedürfen bloss der Gegenwart des Wassers und des anfänglichen Zutritts der Luft, um in eine Gährung überzugehen, welche des sie begleitenden übeln Geruchs wegen vorzugsweise als Fäulniss bezeichnet wird. Da die Thiere grösstentheils aus diesen Stoffen zusammengesetzt sind, so zeigen sie vorzüglich diese faulige Zersetzung; aber auch viele Pflanzensamen, Gemüse u. s. w., die ebenfalls reich an Proteinstoffen sind, können in stinkende Fäulniss übergehen. Der sich bei der stinkenden Fäulniss einstellende üble Geruch rührt theils von unorganischen Verbindungen, wie Hydrothion und Ammoniak, her, theils von neu gebildeten flüchtigen organischen Verbindungen, die man nicht genauer kennt. — Wegen der schädlichen Wirkung der von faulenden Körpern aufsteigenden Ausdünstung vgl. (I, 825).

Von den übrigen organischen Verbindungen gibt es wenige, welche mit Wasser und Luft in Gährung übergehen, so lange Leim- und Protein-Stoffe ausgeschlossen sind. So zerfällt Harnstoff, in sehr viel Wasser gelöst, sehr langsam in Ammoniak und Kohlensäure; verdünnte wässrige Lösungen mehrerer Pflanzensäuren und besonders ihrer Ammoniaksalze, desgleichen des Zuckers, Gummi's oder Stärkmehls, werden unter Schimmelbildung zerstört.

Aber viele für sich nicht gährungsfähige Stoffe werden in Berührung mit Leim- oder Proteinstoffen der Gährung fähig, und die für sich der Gährung fähigen gähren in dieser Berührung schneller; oder unter Bildung anderer Producte. Aber sehr viele Verbindungen, namentlich alle bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende, sind selbst unter diesen Umständen nicht der Gährung fähig. Sofern die Protein- und Leimstoffe die Gährung anderer Stoffe anregen, heissen sie *Fermente*, *Gährungsstoffe*, und die dadurch in Gährung versetzbaren Verbindungen sind die *gährungsfähigen Stoffe*. Genau genommen sind aber gerade die Fermente die gährungsfähigsten Stoffe.

Die Protein- und Leimstoffe erregen die Gährung anderer Stoffe theils schon in dem frischen Zustande, in welchem sie in Pflanzen und Thieren vorkommen, theils müssen sie zuvor an der Luft in eine anfangende Gährung gerathen sein, um auf andere Stoffe als Fermente zu wirken, und es zeigt sich hier oft, dass sie, je nach dem Zeitpunct der Zersetzung, in welchem sie sich befinden, einen gewissen andern Stoff in verschiedene Arten von Gährung versetzen können.

Die wässrige Lösung von Salicin oder von Amygdalin würde sich wahrscheinlich lange Zeit unverändert halten; aber hinzugefügtes Emulsin der Mandeln (*Synaptas*), in dem noch unveränderten Zustande, wie es sich in der frisch bereiteten süssen Mandelmilch befindet, zersetzt das Salicin in Krümelzucker und Saligenin, und das Amygdalin in Krümelzucker, Bittermandelöl und Blausäure. — Im schwarzen Senf bildet sich erst bei Zusatz von Wasser das flüchtige Senföl in Folge der Wirkung des darin enthaltenen Emulsin-artigen Stoffes auf die darin enthaltene Myronsäure.

Fette Oele scheinen nur dann in die ranzige Verderbniss überzugehen, wenn ihnen ein Proteinstoff beigemengt ist.

Stärkmehl, mit Wasser zu Kleister gekocht, und bei abgehaltener Luft sich selbst überlassen, verwandelt sich in einigen Wochen unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoffgas einem grossen Theile nach in Krümelzucker; aber in Berührung mit Kleber bei 60° geht das Stärkmehl des Kleisters schon in 8 Stunden in Krümelzucker über; ist endlich der Kleber vorher in den veränderten Zustand übergegangen, in welchem er sich als gekeimter Kleber oder Diastas im Gerstenmalz befindet, so bewirkt er diese Umwandlung in Zucker bei 60° in weniger als 1 Stunde.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Krümelzucker oder gemeinem Zucker, welche für sich unverändert bleibt, oder erst in langer Zeit etwas Schimmel und Schleim bilden würde, kann je nach der Natur und Zersetzungsstufe des Ferments und je nach der Temperatur und Verdünnung der Lösung in 3 verschiedene Gährungen übergehen, wobei sich der Zucker entweder in Milchsäure, dann in Buttersäure verwandelt, *Milchsäure-Gährung* und *Buttersäure-Gährung*, — oder in eine dem Gummi verwandte schleimige Materie und meistens zugleich in Mannit, *viscose* oder *Schleim*- und *Mannit-Gährung*, — oder, wobei er in Kohlensäure und Weingeist zerfällt, *Wein*

Gährung. (Eine Milchzuckerlösung verhält sich in einigen der folgenden Fälle auf dieselbe Weise.)

Mit Bierhefe oder Weinhefe, die als ausgebildetes Weinferment zu betrachten sind, geht die Zuckerlösung sogleich in Weingährung über. — Die Kleber-artige Materie ist in dem unveränderten Zustande, in welchem sie neben Krümelzucker im Safte von Trauben und andern Obstarten gelöst enthalten ist, noch nicht fähig, letzteren in Weingährung überzuführen; sie muss zuvor durch Zutritt einer unbedeutenden Menge von Luft in Weinferment umgewandelt werden. Ist dieses einmal gebildet, so erfolgt die Weingährung, auch wenn der weitere Luftzutritt völlig gehindert wird. Daher hält sich das Obst, so lange seine Oberhaut unversehrt ist, aber schon eine geringe Verletzung derselben leitet eine von hier aus sich über die ganze Frucht fortpflanzende, erst weinige, dann faulige Gährung ein.

Der durch das Keimen veränderte Kleber des Gerstenmalzes, das Diastas, führt eine Zuckerlösung, so wie auch den Stärkmehlkleister nicht in die weinige, sondern in die Milchsäuregährung über, wodurch der Zucker ohne alle Gasentwicklung in Milchsäure und etwas Essigsäure verwandelt wird; gegen das Ende der Gährung fällt ein Theil des gelösten Diastas in weiter verändertem Zustande als Weinferment nieder, welches dann mit dem übrigen Zucker noch eine Weingährung veranlasst.

Frische Thierhäute, z. B. Magenhaut oder Harnblase, gehen an der Luft unter Wasser durch gewisse Zersetzungsstufen hindurch, und leiten demgemäss in der ersten Periode ihrer Zersetzung in der Zuckerlösung die Milchsäuregährung, in der zweiten die schleimige Gährung, in der dritten die weinige Gährung ein.

Der kurze Zeit in feuchter Gestalt der Luft dargebotene Kässtoff, so wie das durch Sauerwerden der Mandelmilch geronnene Emulsin leitet in Zuckerlösung die Milchsäuregährung ein; die sich hierbei bildende Milchsäure tritt an das Ferment und stört seine Wirkung, wenn sie nicht durch ein kohlensaures Alkali neutralisirt wird. Boutron u. Fremy. — Bei weiterer Einwirkung des Ferments auf die gebildete Milchsäure geht diese dann unter Kohlensäure- und Wasserstoffgas-Entwicklung in Buttersäure über. Pelouze u. Gelis. — Bei 24 — 30° nimmt der Kässtoff die Eigenschaften des Weinferments an. Liebig.

Die schleimige Gährung scheint vorzüglich einzutreten, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, und das Weinferment noch nicht völlig ausgebildet, oder durch Hitze oder Einwirken verschiedener Stoffe, wie einer Spur Schwefelsäure, in einen weniger wirksamen Zustand übergeführt ist. So leitet nach Desfosses das filtrirte Decoct der Bierhefe in der Zuckerlösung bei 30° die schleimige Gährung ein.

Der Saft von Runkelrüben, gelben Rüben oder Zwiebeln, welcher gemeinen Zucker und eine Stickstoff-haltige Materie hält, geht bei gewöhnlicher Temperatur in die Weingährung über, und liefert Kohlensäure, Weingeist und Hefe; aber bei 30 bis 45° entwickelt er wenig Gas, womit auch die Bildung von wenig Weingeist verknüpft ist, und der darin enthaltene Zucker geht grösstentheils erst in Krümelzucker, hierauf in Milchsäure, Mannit und gummiartige Materie über. Liebig.

Die Gährung der Protein- und Leimstoffe wird durch viele Umstände gehindert, oder wenn sie bereits angefangen hat, im weitern Verlaufe unterbrochen. Hiermit wird zugleich die Gährung der etwa beigemischten gährungsfähigen Materien gehindert oder unterbrochen.

Zu diesen Umständen gehören folgende:

1. *Abhaltung der Luft.* Aufbewahren im luftleeren Raume, in luftfreiem Wasser, in Wasserstoffgas, Stickgas, kohlensaurem Gas und andern Gasen, welche keinen Sauerstoff an die Stickstoff-haltige Materie abzutreten vermögen; Bedeckung der Stoffe mit Oel,

Butter, Talg, Wachs, Harz. Holz in die Tiefe von Seen und Torfmooren versenkt, wohin kein aus der Luft absorbirter Sauerstoff gelangen kann, weil er unterwegs von den im Wasser vertheilten organischen Stoffen verbraucht wird, hält sich Jahrtausende. — Diese Abhaltung der Luft kann die Gährung hindern, aber die bereits begonnene meistens nicht mehr unterbrechen. Nach SCHWANN (s. u.) wirkt der Abschluss der Luft nicht durch Abhaltung des Sauerstoffs, sondern der darin verbreiteten Keime mikroskopischer Pflanzen und Thiere. (s. u.)

2. *Trockenheit.* Bei völliger Trockenheit ist keine Art von Gährung möglich, und wohl nur selten noch eine langsame Verbrennung. — Holz in dreitausendjährigen ägyptischen Grabmälern, auf welches bloss ziemlich trockne Luft wirkte.

3. *Frostkälte.* Im erstarrten Zustande ist das Wasser ohne Wirkung und gestattet keine Gährung; aber auch bei einigen Graden über 0 stellen sich gewisse Arten von Gährung nicht ein, und andere erfolgen äusserst langsam. Bei 20 bis 40° scheinen alle Gährungen am leichtesten zu erfolgen. — Mammuthe im sibirischen Eise Jahrtausende unversehrt erhalten.

4. *Siedhitze.* Sie hindert die Gährung, und unterbricht völlig die bereits begonnene, entweder weil sie alle Fermente auf eine ähnliche Weise verändert, wie das Albumin, welches nach dem Hartkochen kaum noch der Fäulniss fähig ist; oder weil sie die mikroskopischen Wesen und ihre Keime tödtet; oder aus beiden Ursachen zugleich. Die durch Siedhitze gehinderte oder unterbrochene Gährung stellt sich bei völlig abgeschlossener Luft nach dem Erkalten nicht mehr ein, entweder weil Sauerstoff oder weil Keime nöthig sind, um neues Ferment zu erzeugen.

Hierauf gründet sich APPERT's Verfahren, zur Fäulniss geneigte Speisen und Getränke, wie Fleisch, Fische, Gemüse, Milch u. s. w. Jahre lang aufzubewahren, indem man damit gefüllte luftdicht verschlossene Flaschen oder zugelöthete Blechkasten in kochendem Wasser einige Stunden lang erhitzt, und sorgfältig verschlossen erhält. Hierbei nimmt man entweder mit LIEBIG an, dass während des Kochens die kleine Menge Sauerstoff der eingeschlossenen Luft von der organischen Materie aufgenommen wird, ohne bei dieser Hitze ein Ferment bilden zu können, oder mit SCHWANN, dass die mikroskopischen Wesen durch die Hitze getödtet werden.

Bei Luftzutritt geht die gekochte Substanz nach einiger Zeit wieder in Gährung über. — Wenn man aber Traubensaft, Milch, Fleisch u. s. w., ohne die Luft abzuschliessen, täglich einmal der Siedhitze aussetzt, und dadurch das wenige in ihnen wieder gebildete Ferment unwirksam macht, ehe es Zeit hatte, auf die übrige Masse einzuwirken, so wird sie dadurch, so lange man will, vor Gährung geschützt.

5. *Fäulnisswidrige* oder *antiseptische Mittel.* Durch Zufügen vieler unorganischer und organischer Stoffe verlieren die gährungsfähigen Substanzen ihre Neigung zur Gährung, und die bereits begonnene Gährung wird dadurch unterbrochen.

Diese fäulnisswidrigen Mittel wirken wohl auf verschiedenartige Weise:

a. Sie entziehen der gährungsfähigen Substanz das Wasser.

b. Sie gehen mit ihr eine Verbindung ein, die weniger zur Gährung geneigt ist.

c. Sie bewirken eine solche Zersetzung des Ferments, durch welche dieses die Gährungsfähigkeit verliert.

d. Sie entziehen sowohl der hinzutretenden Luft, als auch dem Ferment, welches durch dieselbe bereits oxydirt worden war, den zur Gährung erforderlichen Sauerstoff.

e. Sie tödten vielleicht die Pilze und Infusorien und deren Keime.

Nach *a* möchte das Zuckerpulver bei Fleisch und zerstossenen frischen Kräutern wirken; die sich bildende Zuckerlösung ist zu concentrirt, um in Gährung übergehen zu können. — Nach *a* und *b* zugleich: der Weingeist und Holzgeist; das Kochsalz, der Salpeter u. s. w. — Nach *b*: stärkere Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, der Alaun, das schwefelsaure Eisenoxyd, der Aetzsublimat und andere schwere Metallsalze; der Gerbstoff, das Kreosot. — Nach *c*: Chlor, Untersalpetersäure und chromsaures Kali. — Nach *d*: vielleicht die schweflige Säure. — Nach *e*: arsenige Säure, so wie Aetzsublimat und mehrere andere der früher genannten Stoffe. Arsenige Säure und Aetzsublimat tödten Pilze und Infusorien; *Nux vomica* bloss letztere.

Verhalten einiger vegetabilischer und thierischer Substanzen bei der Gährung.

Holz. Mit Wasser befeuchtete Holzspäne, mit Luft eingeschlossen, verwandeln deren Sauerstoffgas in ein gleiches Maass kohlensaures Gas, erzeugen aber zugleich aus ihrem eigenen Sauerstoff eine grosse Menge von Wasser, so dass die braune moderartige Materie, in welche sich das Holz bei diesem Process verwandelt, welcher Verwesung und Fäulniss zugleich ist, mehr Procente Kohlenstoff hält, als das Holz. Saussure. — Bei abgehaltener Luft entwickeln befeuchtete Holzspäne ebenfalls etwas kohlensaures Gas und verwandeln sich in eine bleiche, morsche Substanz, welche weniger Procente Kohlenstoff hält, als das Holz. Saussure. In diesem veränderten Zustande hat das Holz die Eigenschaft, nach einigem Verweilen an der Luft durch langsame Verbrennung darin zu leuchten (I, 182). — Unter Wasser faulendes Holz entwickelt kohlensaures und Sumpf-Gas, mit einer kleinen Menge Stickgas. W. Henry. Das Weitere s. bei *Haltbarmachung des Holzes* und bei *Holzfaser*.

Samen und *weiche Pflanzentheile.* 4 Stück Erbsen, 1 Gramm schwer, in 4 Gramm Wasser über Quecksilber eingeweicht, bis sie Gas zu entwickeln anfangen, wobei sie 1 Gramm Wasser aufnehmen, hierauf in 200 C. C. Meter verschiedener Gase nebst verschieden vielem Wasser über Quecksilber gebracht, und im Schatten darin verweilend, zeigen folgende Erscheinungen: 1. In Sauerstoffgas, unter 6 Gramm Wasser, 8 Tage lang bei 18°: Absorbirt 72,2 C. C. M. Sauerstoffgas, entwickelt 61,0 kohlensaures und 1,6 Wasserstoffgas. — 2. Andere eingeweichte Erbsen in Sauerstoffgas, ohne Wasser: Absorbirt 45,0 C. C. M. Sauerstoffgas, entwickelt 39,0 C. C. M. kohlensaures Gas. Hier fehlt die Entwicklung von Wasserstoffgas. — 3. Andere Erbsen unter 1 Gramm Wasser in Luft bei 23° in 3 Tagen: Absorbirt 1,2 C. C. M. Sauerstoffgas, und erzeugt 2,3 Stickgas, 5,9 Wasserstoffgas, und 14,7 kohlensaures Gas. — 4. Andere eingeweichte Erbsen in Luft, ohne Wasser, 48 Stunden: Absorbirt 10,7 C. C. M. Sauerstoffgas und 1,4 Stickgas, entwickelt 13,2 kohlensaures Gas. — 5. Die Erbsen von 3. hierauf in frische Luft gebracht [48 Stunden lang?]: Absorbirt 11,25 C. C. M. Sauerstoffgas und 1,4 Stickgas, entwickelt 16,7 kohlensaures Gas. — 6. Andere eingeweichte Erbsen eben so in Luft 4 Tage lang: Absorbirt 17,4 C. C. M. Sauerstoffgas und 1,0 Stickgas, entwickelt 17,4 kohlensaures Gas. — 7. Bei langsamer Fäulniss absorbiren 4 Erbsen in 200 C. C. M. Stickgas in 8 Tagen 3 C. C. M. Stickgas, und ent-

wickeln 2,5 kohlensaures Gas; aber bei rascher Fäulniss absorbiren sie in 8 Tagen kein Stickgas, hauchen dagegen 30 bis 35 C. C. M. kohlensaures Gas aus. — 8. In einem Gemenge von 100 C. C. M. Stickgas und 100 C. C. M. Wasserstoffgas absorbiren 4 wie oben eingeweichte Erbsen 2,7 C. C. M. Stickgas und 2,6 Wasserstoffgas, und entwickeln 12,5 kohlensaures Gas. — 9. In Wasserstoffgas absorbiren die Erbsen bei langsamer Fäulniss wenig oder kein Wasserstoffgas, und entwickeln etwas kohlensaures. — 10. Aus einem Gemenge von gleichen Maassen Wasserstoffgas und kohlensaurem Gas absorbiren sie nichts von ersterem. SAUSSURE.

Junge belaubte Stängel von *Medicago sativa* (0,8 Gramm getrockneter Pflanze entsprechend), unter Wasser in anfangende Fäulniss versetzt, dann bei 19° während 48 Stunden in 268 C. C. M. Luft aufgehängt, absorbiren 23,7 C. C. M. Sauerstoffgas, kaum 1,8 Stickgas, und entwickeln 20,7 Maass kohlensaures Gas. — Anderer unter Wasser zur Gährung gebrachter Lucerner Klee, zu Brei zerstossen, in Gaze eingebunden, und 8 Tage lang in 200 C. C. M. Stickgas gehängt, absorbirt bei 17° 4,8 C. C. M. Stickgas und eben so viel kohlensaures Gas, ohne alles Wasserstoffgas. SAUSSURE.

In andern Fällen dagegen entwickelt sich bei der Fäulniss Stickgas, besonders im spätern Verlauf der Fäulniss. 4 Erbsen, wie oben bis zu anfangender Gasentwicklung eingeweicht, hauchen in reinem kohlensauren Gas, welches die Fäulniss aufhält, kein Stickgas aus; aber in einem Gemenge von kohlensaurem und Stick-Gas entwickeln sie 7,7 C. C. M. Stickgas, 3,8 Wasserstoffgas und 18,0 kohlensaures. — 4 Erbsen, bloss 1 Tag eingeweicht, entwickeln in einem Gemenge von 100 C. C. M. kohlensaurem und 100 Stick-Gas bei 19° in 8 Tagen 1,75 Stickgas, 1,3 Wasserstoffgas und 24,1 kohlensaures; aber 4 Erbsen, vorher 6 Tage lang eingeweicht, entwickeln 4,0 C. C. M. Stickgas, 2,7 Wasserstoffgas und 4,0 kohlensaures. — 6 Tage lang eingeweichte Erbsen können, wenn die Fäulniss lebhaft ist, auch in reinem Stickgas (selbst wenn man die sich entwickelnde Kohlensäure durch Kali fortwährend entzieht) Stickgas entwickeln, neben Kohlensäure und etwas Wasserstoffgas, aber weniger, als in dem mit gleich viel Kohlensäure gemengten Stickgas; z. B. bei Gegenwart von Kali in 8 Tagen 1,8 C. C. M. Stickgas auf 3,2 Wasserstoffgas. SAUSSURE.

Wenn sich Erbsen, Linsen, Veitsbohnen, Kohlsamen, Weizen oder Gerste unter ihrem 4fachen Gewicht Wasser ohne alle Luft über Quecksilber in einer Röhre 2 Sommermonate hindurch im Schatten befinden, so entwickeln sie kein Stickgas, sondern kohlensaures Gas mit Wasserstoffgas, oder, wie bei Roggen und Gerste, bloss kohlensaures (aber auch diese liefern Wasserstoffgas, falls sich über dem Wasser Luft befindet). Das Wasserstoffgas entwickelt sich um so reichlicher, je höher die Temperatur und je weiter die Fäulniss vorgeschritten ist. 3 Gramm Erbsen entwickeln in 2 Monaten 342 C. C. M. Gasgemenge, worin 98 Wasserstoffgas. 3 Gramm Linsen geben 64 C. C. M. Gasgemenge, worin 7 Wasserstoffgas; gähren sie bei 12 bis 15°, so geben sie bloss Kohlensäure. 3 Gramm Weizen geben bloss 38 C. C. M. Gasgemenge, Gerste noch weniger. Das durch die Erbsen entwickelte Wasserstoffgas hält etwas Sumpfgas oder Kohlenoxydgas beigemengt, und gibt daher bei der Verpuffung 2,64 Procent kohlensaures Gas. SAUSSURE.

Hiernach absorbiren Erbsen bei langsamer Fäulniss Stickgas, wenn sie sich in Stickgas, oder Luft oder mit Wasserstoffgas gemengten Stickgas befinden; überschüssiges Sauerstoffgas hindert die Absorption des Stickgases; bei rascher Fäulniss entwickeln sie Stickgas in einem Gemenge von Stickgas und Kohlensäure, weniger in reinem Stickgas, keines in Wasserstoffgas oder Kohlensäure, welche die Fäulniss zu sehr aufhält. TH. SAUSSURE (*Bibl. univ.* 56, 130; auch *J. pr. Chem.* 3, 136). Vgl. noch TH. SAUSSURE (*Ann. Chim. Phys.* 11, 398).

Weizen mit Wasser in einem lufthaltenden Kolben mit Gasentwicklungsrohr sich selbst überlassen, entwickelt kohlensaures Gas und Wasserstoffgas, zuerst im Maasverhältnisse von 3 : 2, dann von 2 : 1, zuletzt von 3 : 1; das Wasserstoffgas ist frei von Kohlenstoff. Die rückständige wässrige Flüssigkeit hält Buttersäure. — Wird bei diesem Versuche alle Luft ausgeschlossen, indem man

den mit Wasser übergossenen Weizen durch wiederholtes Auspumpen möglichst von Luft befreit, so erfolgt die Gährung sehr unvollständig, und gibt nur sehr wenig Gas, worin 3 Maass kohlensaures auf 2 M. Wasserstoffgas. — Weisse Bohnen, wie der Weizen im ersten Versuch behandelt, entwickeln zuerst reines kohlensaures Gas, hierauf 2 Maass kohlensaures auf 1 Maass Wasserstoffgas, welches frei von Kohlenstoff ist. Nach 9 Wochen ist die Gasentwicklung beendigt, und die rückständige Flüssigkeit hält viel Ammoniak und Buttersäure. — Erbsen entwickeln anfangs Kohlensäure, dann ein Gemenge derselben mit Wasserstoffgas und Spuren von Hydrothiongas, und erzeugen ebenfalls Buttersäure. — Maiskörner entwickeln in 8 Wochen nur sehr wenig Kohlensäure, kein Wasserstoffgas und liefern nur eine Spur von Buttersäure, deren Bildung mit der Wasserstoffgasentwicklung innig zusammenhängt. ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 29, 465).

Milch. 2 Glasflaschen, 3 Unzen Wasser fassend, wurden zu $^3/_4$ mit frischer Milch gefüllt, mittelst eines eingeriebenen Stöpsels gut verschlossen, und 2 Stunden lang in kochendem Wasser erhitzt. Die Luft einer dieser Flaschen, nach dem Kochen eudiometrisch geprüft, hielt noch 16,7 Procent Sauerstoffgas. Die zweite Flasche, im Wasser versenkt bleibend, wurde 19 Junitage hindurch bei 20 bis 25° sich selbst überlassen, hierauf geöffnet, wobei sich keine Gasentwicklung zeigte, um die Milch zu untersuchen. Diese war nicht geronnen, röthete nicht Lackmus, und hatte den Geschmack der frischen süssen Milch. Hierauf der Luft dargeboten, wurde sie in wenigen Tagen Lackmus röthend und geronnen.

Derselbe Versuch wurde mit 4 andern Flaschen wiederholt, von welchen die erste ungefähr zu $^5/_6$ mit Milch gefüllt war, die zweite zu $^2/_3$, die dritte zu $^1/_2$ nnd die vierte bloss zu $^1/_4$. Nach 2stündigem Erhitzen in kochendem Wasser zeigte die Luft der ersten Flasche noch einen Sauerstoffgehalt von 16,4 Procent. Die übrigen Flaschen wurden unter Wasser 6 Wochen hindurch im Juli und August bei 20 bis 30° hingestellt. Die Milch zeigte sich noch flüssig. Aber beim Oeffnen dieser 3 Flaschen drang mit grosser Heftigkeit ein Gasgemenge heraus, welches aus der zweiten und dritten Flasche aufgesammelt wurde, und worin sich sehr viel kohlensaures, aber weder Sauerstoffgas, noch Wasserstoffgas vorfand. Die Milch der vierten Flasche war zwar noch flüssig, röthete aber Lackmus, und hatte keinen fauligen, sondern einen geistigen Geruch. In der That gab sie bei der Destillation in dem (*Pogg.* 42, 559) beschriebenen Destillationsapparate einige Tropfen eines nach Weingeist riechenden und entflammbaren Destillats. Die Milch gerann bei der Destillation, und zeigte sich nach derselben noch stark sauer; ein Beweis, dass Kohlensäure nicht die einzige erzeugte Säure war. TH. v. DUSCH u. GM.

Hieraus geht Folgendes hervor: Bei 2stündigem Kochen der Milch mit wenig Luft wird nur der kleinere Theil des Sauerstoffs absorbirt; dennoch veranlasst der in ihr bleibende Sauerstoff keine Gährung. Wenn jedoch die Milch im Verhältniss zur Luft weniger beträgt, so erfolgt Bildung von Kohlensäure, Milchsäure und Weingeist, auch wenn aller weitere Luftzutritt abgehalten wird. Erstere Thatsache entspricht nicht der Theorie von LIEBIG, letztere nicht der von SCHWANN.

Blut und *festere thierische Theile.* Frisch gelassenes Blut bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft über Quecksilber hingestellt, wirkt in den ersten 12 Stunden nicht auf die Luft ein; hierauf erfolgt Gasverminderung, weil die aus dem Sauerstoffgase gebildete Kohlensäure absorbirt wird; hierauf, wenn das Blut mit Kohlensäure gesättigt ist, erfolgt unter ammoniakalischer Fäulniss Gasvermehrung durch entwickelte Kohlensäure. — Faserstoff des Bluts auf dieselbe Weise dem Versuch unterworfen, verwandelt in 24 Stunden alles Sauerstoffgas der Luft in Kohlensäure, von welcher ein geringer Theil durch die zergangene Masse absorbirt bleibt; hierauf nimmt das Gasvolum durch sich entwickelndes kohlensaures Gas immer mehr zu. J. DAVY.

Von festeren thierischen Theilen im frischen Zustande faulen Gehirn, Muskeln, Milz, Leber und andere Drüsen am ersten; sie entwickeln schon in den ersten Stunden Kohlensäure, und bewirken schon in 24 Stunden Gasver-

mehrung; hierauf folgen: Lederhaut, Beinhaut, harte Hirnhaut, Gedärme, Venen, Arterien und Magen, welche in 24 Stunden Kohlensäure erzeugen, und in 48 bis 72 Stunden das Gasvolum vermehren; noch langsamer gehen in Fäulniss über: Sehnen, Intervertebralsubstanz, Knorpel und Knochen. J. DAVY.

Hat die Fäulniss einmal angefangen, so geht sie auch nach völliger Absorption des Sauerstoffgases fort unter Entwicklung von Kohlensäure und Ammoniak und bisweilen auch von etwas Hydrothiongas oder (besonders bei den Muskeln) von Sumpfgas. J. DAVY.

Während dieser Fäulniss entwickelt sich Wärme, welche bei den schneller faulenden thierischen Theilen, wie Blut, Faserstoff, Herz und andern Muskeln, Leber, *dura Mater*, Sehnen u. s. w., die Temperatur um 1 bis höchstens 6° erhöht. Bei den langsam faulenden Stoffen wird eben deswegen die Wärmeentwicklung nicht bemerklich, findet aber ohne Zweifel ebenfalls statt. Die thierischen Stoffe verwandeln sich bei der Fäulniss unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak in eine halbflüssige Masse, welche den Maden der Fliegen zur Nahrung dient, und allmälig in Ammoniak und eine extractive Materie zerfällt. Die Fäulniss erfolgt schneller bei verringertem Drucke in einer Röhre über Quecksilber, als bei gewöhnlichem Luftdrucke, weil die Producte der Fäulniss, nämlich die Kohlensäure und das kohlensaure Ammoniak, fäulnisswidrig wirken. So fault ein Stück Muskel innerhalb 4 Wochen nicht in einer Lösung von 3 Gran kohlensaurem Ammoniak in 1 Unze Wasser; und ein Stück *Jejunum* nicht in 8 Monaten in einer Lösung von 5 Gran kohlensaurem Ammoniak in 1 Unze Wasser. J. DAVY (*Edinb. med. and surg. J.* Nr. 105, 243).

Käs, so wie Kleber, unter Wasser hingestellt, entwickelt ein stinkendes Gemenge von kohlensaurem und Wasserstoff-Gas, theilt dem Wasser zuerst freie Säure nebst Hydrothion mit, hierauf kohlensaures Ammoniak, und verwandelt sich in Käsoxyd. PROUST.

Die Lösung von Thierleim geht sogleich in die ammoniakalische Fäulniss über, nicht erst in die saure.

In verdünnten wässrigen Lösungen zum Faulen geneigter Stoffe bilden sich bald unzählige Infusorien.

Das Leuchten der faulenden Fische (I, 180) und die Irrlichter rühren vielleicht von bei der Fäulniss entwickeltem Phosphorwasserstoffgas her.

Muskelfleisch hält sich noch ziemlich bei wenigen Graden über 0°; bei 15° geht es in langsame, bei 25 in rasche Fäulniss über. Es wird dabei weicher, lässt eine wässrige Flüssigkeit ausfliessen, entwickelt einen kaum erträglichen ammoniakalischen Geruch, der allmälig abnimmt, dann aufhört, wobei es zuerst in einen braunen Brei, dann in eine fast geruchlose braune zerreibliche Masse (Moder?) von geringem Gewicht übergeht. FOURCROY (*Syst. des Connaiss. chim.* 9, 96). vgl. PRIESTLEY (*Exp. and observ. on differ. kinds of air* 1, 70 u. 123; 3, 340). — PRINGLE (*Phil. Transact.* 46, 480). — CRELL (*Crell chem. J.* 1, 158). — Die grünliche Färbung des Fleisches im Anfange der Fäulniss ist wohl von Schwefeleisen abzuleiten. GM.

Ueberlässt man ein Stück Muskelfleisch sich selbst [auf welcher Unterlage?], und legt das zweite auf eine Zinkplatte, das dritte auf eine Kupferplatte, so geräth ersteres schon am folgenden Tage in Fäulniss, letztere 2 erst später, und unter Bildung verschiedener Producte; denn das auf Zink entwickelt Ammoniak und Kohlenwasserstoff [?], das auf Kupfer viel Säure, die essigsaures Kupferoxyd bildet. Aehnliche Verschiedenheiten zeigen die Theile eines Fleischstücks, welches sich im Kreise der galvanischen Batterie befindet. MATTEUCCI (*Ann. Chim. Phys.* 42, 310; auch *Schw.* 58, 369; auch *Br. Arch.* 36, 329).

Frisches Rindfleisch, mit *Sauerstoffgas* eingeschlossen, erscheint in den ersten Tagen schöner roth, wird dann blasser und feucht, lässt durchsichtige Tropfen ausschwitzen, welche später milchig werden, und ist in 11 Tagen faul; bei 51tägigem Zusammenlassen zerfliesst es mit einem unausstehlichen

Gestank. Ein grosser Theil des Sauerstoffgases hat sich in kohlensaures verwandelt. — In *Wasserstoffgas* färbt sich das Fleisch bald hellbraun, wird etwas fester und trockner, und erscheint nach 11 Tagen gar nicht faul, sondern riecht kaum merklich säuerlich; hierauf der Luft dargeboten trocknet es, ohne zu faulen, zu einer harten Masse aus. Bei einem andern Versuche zeigt das Fleisch selbst nach 54 Tagen das Ansehen des frischen Fleisches, stinkt aber abscheulich, jedoch verschieden von dem in Sauerstoffgas verfaulten, und dem Wasserstoffgas hat sich kohlensaures beigemengt. — In *kohlensaurem Gas* färbt sich das Fleisch anfangs bald braun, bald roth, wird dann blasser. Nach 11 Tagen gleicht es in der Farbe gekochtem Fleische, ist sehr geschmeidig, aber nicht klebrig, riecht sehr schwach säuerlich, und fault nicht an der Luft, sondern vertrocknet. Nach 51tägigem Zusammenlassen mit kohlensaurem Gas hat es Farbe und Consistenz des gekochten Fleisches, und ist gar nicht faul. — In *schwefligsaurem Gas* wird das Fleisch sogleich missfarbig; nach 76 Tagen ist es viel härter und trockner als frisches Fleisch, riecht nach schwefliger Säure und trocknet in 4 Tagen an der Luft aus, ohne zu faulen. — In *Fluorsiliciumgas* verhält sich das Fleisch fast eben so. — In *Stickoxydgas* färbt es sich sogleich lebhafter roth; nach 11 Tagen herausgenommen ist es schön roth, fast geruchlos, färbt sich an der Luft dunkel, und vertrocknet schnell. Ein Stück Fleisch, 134 Tage in diesem Gase gelassen, erscheint schön roth und fest, und riecht etwas nach Salpetersäure. — In *Ammoniakgas* erhält das Fleisch eine lebhaftere rothe Farbe, die es bei der 76tägigen Aufbewahrung darin behält. Nach der Herausnahme zeigt es sich weich, geruchlos, und fault an der Luft nicht, sondern trocknet zu einer braunen glänzenden Masse aus. Hildebrandt (*N. Gehl.* 7, 283; 8, 180; *Schw.* 1, 358).

Aehnliche Versuche wurden schon früher von Priestley (*Exp. and observ. on differ. kinds of air* 1, 123), von Brugantelli (*Crell chem. Ann.* 1787, 2, 483) und besonders von Böckmann (*Scher. J.* 9, 420) angestellt.

Kocht man ein Fläschchen, welches Wasser mit Fleisch hält, gut aus, und leitet jetzt bei Abhaltung der freien Luft nur solche Luft hindurch, welche durch ein glühendes Glasrohr gegangen ist, so erfolgt selbst in mehreren Wochen weder Infusorienbildung, noch Fäulniss, welche sich beim Oeffnen der Flasche in wenigen Tagen einstellt. — Die Luft hält daher wahrscheinlich Keime von Infusorien, welche durch das Glühen zerstört werden; die aus der ungeglühten Luft an die organische Materie übertretenden Keime entwickeln und vermehren sich auf Kosten derselben, und hierdurch wird sie in die faulige Zersetzung übergeführt. — Arsenige Säure und Aetzsublimat, welche sowohl für Infusorien als für Schimmel Gifte sind, hindern die Fäulniss; das Extract der *Nux vomica*, welches ein starkes Gift für Infusorien, nicht für Schimmel ist, hindert diejenigen Fäulnisserscheinungen, welche die Infusorienbildung begleiten, wie die Entwicklung von Hydrothion, gestattet jedoch die Schimmelfäulniss. — Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei der Weingährung (s. diese). Schwann (*Pogg.* 41, 184).

Diesen Versuch wiederholte mit demselben Ergebniss, sowohl bei Fleisch als bei Fleischbrühe, Ure (*J. pr. Chem.* 19, 186).

Helmholtz (*J. pr. Chem.* 31, 429) verfuhr bei ähnlichen Versuchen auf folgende Weise: Der Kolben, welcher die organische Materie hält, ist mit einem gut versiegelten Kork verschlossen, durch welchen 2 rechtwinklig gebogene Glasröhren a und b gehen; das äussere Ende der zuführenden Röhre a ist zur Spitze ausgezogen, das der Röhre b, die als Saugrohr dient, ist niedergebogen. Man kocht die Flüssigkeit im Kolben, bis der Dampf aus den äusseren Enden der beiden Röhren strömt, schliesst hierauf die Röhre a mit Siegellack, während man einen Theil der Röhre b durch eine Weingeistflamme glühend erhält, um die beim Erkalten in die Flasche strömende Luft zu erhitzen, und hiermit allmälig bis an das äussere Ende fortschreitet, worauf auch dieses mit Siegellack verschlossen wird. Die in die Flasche getretene Luft tritt an die organische Materie bald ihren meisten Sauerstoff ab. Um nun einen Luftwechsel eintreten zu lassen, erhält man beide Röhren an einem Puncte im Glühen, öffnet die Enden und zieht von Zeit zu Zeit am Ende

der Röhre b Luft aus, so dass durch die Röhre a frische Luft in den Kolben dringen muss. Auf diese Weise bleiben selbst in 8 Wochen während heisser Sommertage Theile von Thieren oder Fleischstücke mit Wasser, Lösung von Thierleim und Traubensaft im Ansehen, Geruch, Geschmack und Verhalten gegen Reagentien unverändert. Sobald aber etwas ungeglühte Luft hinzugelassen wird, oder der Verschluss nicht fest ist, erfolgt schon in 2 bis 4 Tagen Fäulniss oder Gährung, was sich bei der Leimlösung, noch ehe sie zu riechen anfängt, durch die Entfärbung der beigemischten Lackmustinctur zu erkennen gibt. — Harn dagegen, in ein Glasrohr eingeschmolzen, und in Wasser auf 100° erhitzt, zeigt dieselbe langsame Zersetzung in kohlensaures Ammoniak, wie an der Luft, jedoch ohne alle faulige Gährung. Auch die Blausäure zersetzt sich im zugeschmolzenen und auf 100° erhitzten Glasrohr so schnell, wie bei freiem Luftzutritt.

Füllt man ein weites Reagirrohr völlig mit einer gährungsfähigen Materie, bindet es mit Blase zu, erhitzt es in kochendem Wasser, und senkt es jetzt, die Blase nach unten, in eine faulende oder gährende Flüssigkeit derselben Natur, so zeigen sich folgende Verschiedenheiten: Traubensaft in der Röhre, von gährendem Most umgeben, bleibt unverändert, nur dass er durch Endosmose etwas weinigen Geruch und Geschmack annimmt, wie Mitscherlich schon früher ein ähnliches Resultat erhielt (s. Weingährung). — Fleisch mit Wasser in der Röhre fault fast so schnell, wie an freier Luft, mit widrigem Geruch und unter Entwicklung von Kohlensäure und Hydrothion. Aber statt, wie sonst, zu einem trüben Brei zu zerfliessen, behält es seine Structur, wird fester als gekochtes Eiweiss, und zeigt unter dem Mikroskop keine Infusorien, oder Pflanzen. Auch die Leimlösung fault unter diesen Umständen so schnell, wie an der Luft, aber ohne Trübung. Also reichen für Fleisch und Leim, um Fäulniss einzuleiten, die gelösten fauligen Stoffe hin, welche durch die Blase zu dringen vermögen, es bedarf nicht der Infusorien, aber bei der Fäulniss bilden sich dann auch keine Infusorien; beim Most dagegen sind die Gährungspilze nöthig. So weit Helmholtz. — Löwig vermuthet, dass bloss die äussere faulende Flüssigkeit durch Endosmose in die Blase gedrungen sei, und sich weiter zersetzt habe, ohne die ursprünglich in die Röhre eingeschlossene Materie in Fäulniss zu versetzen, da das Fleisch seine Structur behalten habe.

Harn. Der Harnstoff, dessen Lösung in reinem Wasser sich nicht verändert, zersetzt sich im Harn, in welchem er neben Schleim und andern Stoffen in Wasser gelöst vorkommt, verschieden schnell in kohlensaures Ammoniak: $C^2H^4N^2O^2 + 2HO = 2(NH^3,CO^2)$. — Gewisse Beimischungen beschleunigen die Zersetzung, und zwar nach Jaquemart (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 149; auch *J. pr. Chem.* 29, 188) in folgender Weise: Gesunder Harn in einem ganz reinen Gefässe zersetzt sich sehr langsam, selbst bei 32° und bei Gewitter; erst am 9ten bis 10ten Tage hat sich in ihm so viel kohlensaures Ammoniak erzeugt, dass er mit Säure aufbraust; am 14ten Tage entwickelt er mit verdünnter Schwefelsäure sein 9faches Volum kohlensaures Gas, ungefähr $^4/_5$ derjenigen Kohlensäure, welche bei der Zersetzung sämmtlichen Harnstoffs erhalten werden müsste. (Es wird hierbei immer angenommen, dass das Gemisch von Harn und Schwefelsäure sein gleiches Maass Kohlensäure absorbirt behält, und dieses 1 Maass wird der entwickelten Kohlensäure hinzugerechnet.) — Mit 1 Procent Bierhefe versetzter Harn gibt am 5ten Tage mit Säuren schon 6,7 Maass Kohlensäure und am 7ten Tage 12,6 Maass. — Bei 4 Procent Bierhefe gibt er am 5ten Tage 10,4 und am 7ten Tage 12,6 Maass. — Mit 2,5 Procent Leim versetzt, gibt er schon am 2ten Tage 6,7 und am 3ten Tage 10 Maass. — Mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzt, gibt er am 4ten Tage 6,3 Maass Kohlensäure (nach Abzug der vom zugefügten kohlensauren Ammoniak herrührenden), und am 5ten Tage ist die Zersetzung schon vollständig. Daher gibt frischer Harn mit 8 Procent verfaultem gemischt, am 2ten Tage schon 6 Maass und ist am 3ten Tage völlig zersetzt. Der Harn, welcher an öffentlichen Orten in Behältern gesammelt wird, geht schnell in ammoniakalische Fäulniss über. Leert man diese Behälter aus, wäscht sie oberflächlich, ohne das an den Wänden Sitzende zu entfernen,

bringt dann frischen Harn nur 20 Minuten lang hinein, und filtrirt ihn dann, so zersetzt er sich schon in 24 Stunden völlig; mischt man ihn statt dessen gleich nach dem Filtriren mit frischem Harn, so trübt sich das Gemisch stark am ersten Tage, gibt schon nach 24 Stunden 6 Maass Kohlensäure-Gas, und ist schon am 3ten Tage völlig vergohren. — Der weisse Bodensatz, der sich in den öffentlichen Harnbehältern während der Gährung erzeugt, zeigt die stärkste Zersetzungskraft; auf dem Filter gesammelt, zwischen Papier getrocknet, und mit der 50fachen Menge frischen Harns gemengt, bewirkt er eine rasche, schon in 24 Stunden beendigte Gährung.

Fäulniss des Kuhkoths. Der mit Strohhäcksel locker gemachte Koth, in einer Schale auf Wasser schwimmend und mit einer lufthaltenden Glocke überstülpt, verwandelt das Sauerstoffgas der Luft in ein fast gleiches Volum kohlensaures Gas, theilt dem Sperrwasser nach einigen Tagen Salpetersäure und, wenn die Luft nicht erneuert wird, salpetersaures Ammoniak mit, so wie sich in diesem Falle auch Wasserstoffgas entwickelt. — Ist der Kuhmist genau mit Lehm bedeckt, so absorbirt er ebenfalls reichlich Sauerstoffgas und entwickelt kohlensaures, kein Wasserstoffgas, erhitzt sich um 12 bis 15°, und erhält zuerst einen stechend ammoniakalischen, dann einen mulstrigen Geruch, wobei er bedeutend schwindet, und sich in eine trockne, leichte, porose, schwarze, dem Torf sehr ähnliche und sehr schwer verwesende Masse verwandelt. Im Sperrwasser findet sich keine Salpetersäure. THAER u. EINHOF (*A. Gehl.* 3, 290).

Gährungstheorieen.

1. Bei der Weingährung verwandelt sich die stickstoffhaltige Materie der Flüssigkeit durch Aufnahme von Sauerstoff in ein Ferment, und dieses bewirkt durch katalytische Kraft (I, 110—111) das Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist. BERZELIUS. — Hierdurch wird die Thatsache mit einem Namen bezeichnet, aber nicht erklärt.

2. Der stickstoffhaltige Körper erleidet durch den Zutritt des Sauerstoffs der Luft eine Aenderung im Mischungsverhältniss; das Gleichgewicht der Anziehungskräfte, welche seine Bestandtheile zusammenhalten, wird aufgehoben, und er erleidet unter Bildung neuer Verbindungen fortschreitende Umwandlungen, die jetzt, nach einmal aufgehobenem Gleichgewicht der Kräfte, weiter gehen, auch wenn der weitere Luftzutritt abgehalten wird. Indem sich hierbei die Atome der Elemente auf andere Weise zusammenfügen, erfolgt eine Bewegung in dem zusammengesetzten Atome des stickstoffhaltigen Körpers, welche Bewegung sich von einem zusammengesetzten Atome zum zunächst liegenden fortpflanzt, und so allmälig die Zersetzung oder Gährung des ganzen stickstoffhaltigen Körpers zur Folge hat.
Ist nun eine solche sich zersetzende stickstoffhaltige Materie mit einer andern in Berührung, die für sich nicht gähren würde, wie mit Zucker, so theilt sich die Bewegung, in welcher sich die Elementaratome der ersteren befinden, auch den daneben liegenden Atomen der letzteren mit, so dass die in den zusammengesetzten Atomen der letzteren enthaltenen Elementaratome sich auf andere Weise nähern, hierbei neue Verbindungen eingehen, und so das Zerfallen dieser Substanz in neue Producte veranlassen. LIEBIG.
Auch diese Erklärungsweise ist nicht genügend. Nehmen wir vor der Hand auch die Ansicht als richtig an, der Sauerstoff führe die stickstoffhaltende Materie in den Zustand einer fortschreitenden Zersetzung über, und bewirke dadurch eine Bewegung der Elementaratome, welche das zusammengesetzte Atom der stickstoffhaltigen Materie bilden, so kann man nicht wohl annehmen, dass sich diese Atombewegung über die Sphäre des Fermentatoms hinaus und sogar bis in die eines benachbarten Zuckeratoms hinein erstreckt. Denn die Ursache dieser Atombewegung ist ja das Streben der im Fermentatome befindlichen Elementaratome, sich *unter einander* nach andern Verhältnissen zu vereinigen; es ist kein Grund gegeben, weshalb sie sich nach aussen bewegen sollten. Aber auch angenommen, die Bewegung der Elementaratome im Ferment ginge so weit, dass eines derselben ein Elementaratom eines Zuckeratoms träfe, und dieses aus seiner Stelle zu verrücken suchte,

so ist es wahrscheinlicher, dass nicht sowohl bloss das getroffene Elementaratom des Zuckers seine Lage verändern würde, sondern das ganze Zuckeratom. Wollte man diesem mechanischen Stosse eines Atoms auf das andere eine solche Kraft zuschreiben, dass dadurch der chemische Verbindungszustand im Zuckeratom geändert würde, so sieht man nicht ein, warum nicht auch das Schütteln von Zuckerwasser mit Sand oder Bleischrot, wobei einzelne Elementaratome des Zuckers einen stärkeren Stoss erhalten müssen, als andere, eine Zersetzung des Zuckers zuwege bringt. Eben so wenig sieht man ein, warum nicht auch andere chemische Vorgänge, welche in der Zuckerlösung statt finden, selbst, wenn sie, wie beim Ferment, mit Gasentwicklung verknüpft sind; z. B. Versetzen einer Lösung von Zucker und kohlensaurem Kali mit einer Säure, oder Auflösen von Zink in einer mit Säure gemischten Zuckerlösung, keine Zersetzung des Zuckers bewirken; warum es gerade eine bestimmte Materie in einem bestimmten Zustande der Zersetzung sein muss, deren Atombewegung allein die Gährung veranlasst; warum diese Materie je nach ihrer Zersetzungsperiode den Zucker in ganz verschiedene Gährungen überführt; warum, da doch nach Liebig der lösliche Theil der Hefe, der doch durch die Blase dringen kann, der wirksamere ist, durch eine Blase von der Hefe getrennte Zuckerlösung nach Mitscherlich und Helmholtz nicht in Gährung versetzt wird.

Hierzu kommt noch, dass der Vordersatz, der Sauerstoff an und für sich führe die stickstoffhaltige Materie in den Zustand des Ferments über, durch Schwann's und Helmholtz's Versuche (IV, 95), nach welchen durch eine glühende Röhre geleitete und dadurch von den Keimen mikroskopischer Wesen befreite Luft die stickstoffhaltigen Substanzen nicht in Gährung oder Fäulniss überführt, sehr zweifelhaft geworden ist.

3. Nach Schwann sind in der Luft Keime mikroskopischer Pflanzen und Thiere verbreitet; finden diese Keime einen geeigneten Boden, wie sie ihm viele stickstoffhaltige Stoffe bieten, so entwickeln sie sich darin zu Pilzen oder Infusorien, welche dann auf eine nicht weiter erklärte Weise die Gährung von Zucker u. s. w. veranlassen. Bei der Weingährung nimmt Mitscherlich an, dass die Hefenpilze als Contactsubstanz wirken (s. Weingährung).

Gegen diese Ansicht wendet Liebig vorzüglich Folgendes ein:

Die Bierhefe, die nach Schwann, Turpin u. A. aus Pilzen bestehen soll, hat nicht die chemische Zusammensetzung wirklicher Pilze, sondern die des Klebers. — Es ist noch gar nicht angegeben, auf welche Weise diese mikroskopischen Wesen die Zersetzung des gährungsfähigen Stoffes veranlassen. Sind etwa die Gährungs- oder Fäulnissproducte die Excremente dieser Wesen, welche den gährungsfähigen Stoff in sich aufnehmen? Oder führen diese lebendigen Wesen durch die nach aussen thätige Lebenskraft die ursprüngliche Verbindung des gährungsfähigen Stoffes in neue Verbindungen (Gährungsproducte) über? — Wäre die Weingährung die Folge der vollständigeren Entwicklung von Pilzen, wie man dieses bei Bier und Wein annehmen könnte, so dürfte Bierhefe Zuckerwasser nicht in Gährung versetzen, da das Zuckerwasser keine stickstoffhaltige Materie zum Wachsen der die Bierhefe constituirenden Pilze darbietet, und diese daher bei der Gährung des Zuckerwassers im Gegentheil verschwinden. — Auch in Berührung mit Käs oder Mandelmilch geht Zuckerwasser in Weingährung über, ohne dass sich hier solche pilzähnliche Formen des Weinferments ausbildeten, wie bei der Biergährung und bei der Gährung des Traubensafts. — In tausend Fällen lassen sich im faulenden Käs, Blut, Harn oder Galle keine Infusorien entdecken, oder sie erscheinen erst lange nach begonnener Fäulniss; sie sind daher nicht die Ursache derselben, sondern sie entwickeln sich nur aus den an der Luft hinzukommenden Keimen, weil diese im faulenden Körper Nahrung finden. Allerdings beschleunigen sie dann die Zersetzung, weil sie sich von der organischen Materie nähren, und sie durch den Lebensprocess in Kohlensäure u. s. w. verwandeln. Haben sie so alle Nahrung verzehrt, so sterben sie, und dienen dann Infusorien anderer Art zur Nahrung. Alles dieses kann bei Luftzutritt vor sich gehen, aber bei abgehaltener Luft fau-

lende Stoffe, z. B. Koth, zeigen nie Infusorien, welche schon durch das erzeugte Hydrothion getödtet werden müssten. LIEBIG.

Hierzu tritt die Beobachtung von HELMHOLTZ (IV, 96), nach welcher Fleisch, durch eine Blase, die den Durchgang lebender Wesen abhalten muss, von faulendem Fleische getrennt, dennoch in Fäulniss übergeht, ferner die zweite Reihe der Versuche mit Milch (IV, 93). — Man muss daher eingestehen, dass, wenn auch lebende Wesen bei einigen Gährungen, wie bei der Weingährung, eine bedeutende Rolle spielen, und bei andern auf den Verlauf der Gährung und auf die Gährungsproducte einen starken Einfluss ausüben, sie doch jedenfalls nicht als Ursache aller Gährungen betrachtet werden können, und dass wir daher noch keine völlig befriedigende Gährungstheorie besitzen.

Das Speciellere s. bei den verschiedenen Gährungen, besonders bei der *Weingährung*.

Haltbarmachung oder Conservation organischer Substanzen.

Haltbarmachung des Holzes.

Das Holz besteht grösstentheils aus Holzfaser; in ihren Zellen ist ein anderer unlöslicher und weniger zur Fäulniss geneigter Stoff, die *incrustirende Materie des Holzes* abgelagert. Ausserdem findet sich darin der eingetrocknete Saft des Holzes, worin vorzüglich Zucker, Gummi und eiweissartige Materie. Auch hält das vom Ende des Sommers bis zum Frühling gefällte Holz Stärkmehl, welches bestimmt ist, dem im Frühling aufsteigenden Wurzelsaft Nahrung für die ersten Blätter in Gestalt von Zucker zuzuführen. Diese Stoffe: Stärkmehl, Gummi, Zucker (oft auch Gerbstoff) und vorzüglich eiweissartige Materie gerathen vorzugsweise in Fäulniss, ziehen die Holzfaser nebst der incrustirenden Materie in dieselbe, und begünstigen die Bildung von Pilzen, so wie sie auch dem Holzwurm zur Nahrung dienen. Uebrigens ist auch reine Holzfaser, wie Leinwand, Papier, der Fäulniss fähig, nur viel weniger. Nach BOUCHERIE hält Eichenholz 3 bis 6 Procent in Wasser lösliche Theile. Nicht gewaschene Sägespäne von Eichenholz, $\frac{1}{2}$ Jahr mit Wasser befeuchtet, schimmeln und verlieren viel am Gewicht; gewaschene schimmeln nicht und verlieren fast nichts. BOUCHERIE.

Die Haltbarmachung von Holz, welches bestimmt ist, dem Wasser und der Luft dargeboten zu werden, beruht theils darauf, dass man die darin enthaltenen gährungsfähigeren Stoffe entfernt, theils darauf, dass man sie in einen weniger gährungsfähigen Zustand überführt (zum Theil durch Mittel, welche zugleich als Gifte für Holzpilze wirken), theils darauf, dass man das Holz mit Stoffen imprägnirt und überzieht, welche den Zutritt von Luft und Wasser erschweren.

Entfernung der Bestandtheile des Saftes.

Früher fällte man die für den Schiffbau bestimmten Bäume im Winter, hieb bloss die Enden der Aeste ab, und liess sie mit der Rinde bis in den Sommer liegen, wo sie Knospen und Blätter trieben und damit den Saft verzehrten. Seitdem man die Bäume im Frühjahr fällt und mit dem Safte sogleich verarbeitet, verdirbt das Schiffbauholz viel schneller. CARCY (*Dingl. polyt. J.* 40, 215). — Wenn man bei dem Verfahren von BOUCHERIE (s. u.) reines Wasser im Stamm aufsteigen lässt, so möchte der Saft noch vollständiger beseitigt werden. — Man weicht das Holz gleich nach dem Fällen in Wasser, am besten in fliessendem, einige Monate bis 1 Jahr ein, um den Saft auszuziehen. PRECHTL (*Polyt. Jahrb.* 3, 129). Die Ausziehung nach dieser Weise ist nach BOUCHERIE bloss oberflächlich. — Man setzt das Holz in einem Kasten dem Wasserdampf bei etwas verstärktem Druck aus. STREICHER (*Dingl. polyt. J.* 36, 199).

Minderung der Fäulnissfähigkeit.

Man setzt das Holz einer starken Hitze aus. Halb verkohlte Pfahlspitzen. — Man tränkt das Holz mit antiseptischen Flüssigkeiten: Bestreichen mit *Vitriolöl*. Dieses verkohlt das Holz äusserlich, bildet mit ihm eine Verbindung, und hindert das Aufkommen von Kryptogamen. (*J. chim. med.* 19, 668). — Tränken des Holzes mit der *wässrigen Lösung von Salzen*. *Koch-*

salz. Schützt vor Pilzen, wird aber durch den Regen ausgespült. (*Polyt. J.* 3, 449; 40, 216; 58, 479.) — *Chlorcalcium*, so wie Chlorcalcium haltende Mutterlauge vieler Salzsoolen. Macht das Holz sehr biegsam, schützt es vor Schwinden, weil darin ein Theil des Wassers zurückgehalten wird, und mindert bedeutend seine Verbrennlichkeit; um jedoch vor Fäulniss zu schützen, muss ihm noch etwas holzessigsaures Eisen hinzugefügt werden. BOUCHERIE. — *Alaun.* Schützt weniger vor Fäulniss, als schwere Metallsalze. (*Polyt. J.* 21, 286.) — *Eisenvitriol*, oder die Mutterlauge desselben. Schützt vor Holzschwamm; ist übrigens nicht sehr wirksam gegen die Fäulniss. CHAPMAN; STRUTZKI (*J. pr. Chem.* 3, 189). — *Holzessigsaures Eisenoxyd-Oxydul*, durch Auflösen von Eisenabfällen, Hammerschlag u. s. w. in Holzessig. Hierbei wirkt der im Holzessig gelöste Holztheer mit. PRECHTL, BOUCHERIE. — *Kupfervitriol.* Sehr wirksam gegen Holzschwamm und Fäulniss. *Polyt. J.* 21, 256; 45, 314.) — *Einfachchlorkupfer.* Sehr wirksam. s. u. — *Aetzsublimat.* Sehr wirksam. Von KYAN (*Polyt. J.* 49, 456; 50, 299; 58, 486) empfohlen, daher das Tränken des Holzes mit Sublimatlösung *Kyanisiren* genannt wird. Nach KYAN 1 Th. Sublimat auf 60 Th. Wasser. Die bei der badischen Eisenbahn mit der Lösung von 1 Th. Sublimat in 75 Th. Wasser getränkten Schwellen halten sich seit 7 Jahren vortrefflich. — Mit Sublimatlösung getränktes Holz oder Baumwollenzeug tritt an Wasser keine Spur Quecksilber ab, aber wohl an Salpetersäure, und es hält sich nach dem Waschen mit Wasser so gut wie vorher. Also geht der Sublimat mit der Holzfaser eine unlösliche Verbindung ein. Kyanisirtes Holz in einer Modergrube zeigt sich nach 5 Jahren unverändert, während nicht kyanisirtes schon in 3 Jahren ganz vermodert ist. Eben so zeigt sich die Verschiedenheit beider Hölzer unter einer Dachtraufe. Kyanisirtes Baumwollenzeug 3 Monate in einem feuchten Keller bleibt unversehrt; nicht kyanisirtes zerfällt beim Abwickeln in Stücke. Da der Sublimat so innig gebunden ist, so kann er auch nicht daraus verdunsten, und hierdurch schädlich wirken. FARADAY (*Polyt. J.* 50, 299). Die giftigen Wirkungen beim Tränken des Holzes und bei seiner später etwa vorkommenden Benutzung als Brennmaterial bleiben immer. GM.

Tränken des Holzes mit verschiedenen *Flüssigkeiten, die sich wechselseitig zersetzen, und eine, die Zellen ausfüllende unlösliche Substanz liefern*, nach einander. Zuerst Eisenvitriol, dann holzessigsaurer Kalk. Hier befestigt sich Gyps und später wohl auch Eisenoxyd im Holze, während die Essigsäure fortgespült wird, oder verdunstet. Soll gute Dienste leisten. — Zuerst Einfachchlorkupfer, hierauf kohlensaures Natron oder Kalkmilch (die aber nicht gut eindringt). TREFFY (*Polyt. J.* 72, 461). — Auch wäre zu versuchen Eisenvitriol oder Kupfervitriol, hierauf eine Lösung von Wasserglas (II, 356). Das Holz würde mit kieselsaurem Metalloxyd durchdrungen und einigermassen versteinert werden. — Oder: Kupfervitriol, hierauf Chlorcalcium, hierauf Wasserglas; so würde sich ausser dem kieselsauren Kupferoxyd auch Gyps oder bei mehr Wasserglas kieselsaurer Kalk absetzen. — Zuerst Vitriol, dann eine Lösung von Harz in wässrigem Kali.

Ueberziehen oder Tränken mit *harzigen und fettigen Stoffen*, welche Luft und Wasser abhalten: Wiederholtes Einreiben von siedendem Steinkohlentheer oder Holztheer (dieser ist weniger gut); oder einer Lösung von gelbem Harz in Terpenthinöl oder in Fischthran oder einem andern Fett. (*Polyt. J.* 4, 480; 27, 185; 40, 218; 56, 152). — Tränken mit fettem Oel, wie Fischthran; mit einer Lösung von Bleiglätte in Leinöl; mit einer Lösung von Pech, Schwefel und Wachs in Fischthran u. s. w. (*Polyt. J.* 37, 152; 40, 218.)

Brettchen von Holz von *Pinus sylvestris*, 2 Linien dick, 1 Zoll breit, 4 Zoll lang, wurden 4 Wochen lang in der Lösung von 1 Th. eines der gleich zu nennenden Salze in 25 Th. Wasser eingeweicht, wobei bloss in der Alaunlösung PRIESTLEY'sche Materie entstand. (Ein Theil dieser Brettchen, in Späne geschnitten und mit Wasser wiederholt ausgekocht, theilte diesem zwar etwas vom Salze mit, aber die ausgekochten Späne gaben eine Asche, welche Alaunerde oder eines der fixen schweren Metalloxyde hielt.) Hierauf wurden diese gebeizten Brettchen neben einem ungebeizten 2 Zoll tief unter der nörd-

lichen Dachtraufe eines Hauses im Garten vergraben. Nach 2 Jahren verhielten sich die Brettchen, wie folgt: 1. Holz für sich: bräunlich, mürbe. — 2. Mit Alaun: wie 1. — 3. Mit schwefelsaurem Manganoxydul: wie 1. — 4. Mit Einfachchlorzinn: wie 1. — 5. Mit salpetersaurem Bleioxyd: etwas fester. — 6. Mit Kupfervitriol: weniger bräunlich, fest. — 7. Aetzsublimat: mehr röthlich gelb, als bräunlich gelb, und noch etwas fester, als 6. — Leinwand mit denselben Lösungen getränkt, dann in einer grossen Schüssel in Gartenerde vergraben, die an einem sonnigen Orte häufig und stark mit Wasser begossen wurde, war völlig verschwunden, selbst die mit Aetzsublimat gebeizte.

Wurden die Leinwandstreifen mit concentrirteren Lösungen gebeizt, in Gartenerde so vergraben, dass das eine Ende des Streifens hervorragte, und übrigens wie oben 9 Monate lang behandelt, so zeigte sich Folgendes: 1. Leinen für sich: Alles verschwunden, bis auf das hervorragende Ende, welches bräunlichweiss, aber noch zähe war, und an welchem noch wenige hellbraune spröde Reste des mit Erde bedeckt gewesenen Theils hingen. — 2. Mit schwefelsaurem Manganoxydul: wie 1. — 3. Mit schwefelsaurem Zinkoxyd: wie 1, nur war noch etwas mehr von dem vergraben gewesenen Theile übrig, in braunem, brüchigen Zustande. — 4. Mit Einfachchlorzinn: das Stück noch ganz vorhanden, aber grösstentheils braun und brüchig. — 5. Eisenvitriol: wie 1. — 6. Holzessigsaures Eisen: wie 1. — 7. Kupfervitriol: fast ganz unversehrt, weiss und zähe; nur der unterste Theil etwas braun und spröde. — 8. Einfachchlorkupfer: völlig erhalten, weiss ins Grünliche (ein Beweis von der Fixation des Kupfers), völlig zähe und fest. — 9. Aetzsublimat: der untere Theil verschwunden, der obere weiss, zähe und völlig erhalten, der mittlere bräunlich und spröde. — 10. Kreosot: wie 1. — Dass sich bei dieser Verfahrungsweise die Kupfersalze wirksamer zeigten, als der Aetzsublimat, mag daher rühren, dass erstere löslicher sind, daher in einer gesättigteren Lösung angewendet wurden. Gm.

Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass Aetzsublimat, Kupfervitriol und Chlorkupfer am meisten schützen; bei dem hohen Preise und der höchst giftigen Wirkung des Aetzsublimats dürften im Grossen auszuführende Versuche, die Eisenbahnschwellen, statt mit Aetzsublimat, mit einem dieser Kupfersalze zu beizen, nicht dringend genug zu empfehlen sein. Gm.

Tränkungsweisen des Holzes mit den genannten Flüssigkeiten.

1. *Längeres Versenken des Holzes in mit der Flüssigkeit gefüllten Kästen.* Die Flüssigkeit verbreitet sich hierbei nicht gleichförmig, wird durch die eingeschlossene Luft am Eindringen gehindert, und lässt um so grössere Massen des Holzes ungebeizt, je kürzer das Einsenken dauert, und je weniger dünn die Flüssigkeit ist.

2. *Boucherie's Verfahren.* Man befreit im Sommer einen Baum von einem Theile seiner Aeste, so dass bloss die Zweige des Gipfels bleiben, bohrt durch seinen Stamm über dem Boden ein horizontales Loch, von welchem aus man ihn rechts und links durchsägt, so dass auf jeder Seite ein nur 1 Zoll dickes Stück bleibt, umgibt den ganzen Schnitt, mit Ausnahme der einen Oeffnung des Bohrlochs, fest mit einem getheerten Tuche, und verbindet die freigelassene Oeffnung sogleich mit einem Behälter, welcher die Flüssigkeit hält. So wird diese rasch absorbirt (von grösseren Bäumen zu 200 bis 300 Litern), steigt rasch in die Höhe (bei einer Pappel in 7 Tagen 30 Meter hoch), treibt den Saft vor sich her in die Zweige und Blätter, befreit dadurch zugleich das Holz von dessen die Fäulniss begünstigenden Stoffen, und durchdringt den Stamm in 10 Tagen fast überall, nur nicht den innersten Theil, der schon mehr abgestorben ist. Boucherie wendet vorzüglich holzessigsaures Eisen (von welchem 1 Th. im trocknen Zustande für 50 Th. Holz genügt), zum Theil mit Chlorcalcium an, weil ersteres allein das Holz äusserst hart und schwer bearbeitbar macht. [Kupfersalze oder Sublimat, welche Boucherie später ebenfalls anwendete, würden noch antiseptischer wirken.] — Lässt man nach dem Eisensalze Cyaneisenkalium in den Stamm dringen, so erhält man blaue Färbung des Holzes, und so lassen sich noch andere hervorbringen. Vegetabilische Flüssigkeiten dringen schwieriger ein, wohl,

weil das Atom organischer Verbindungen grösser ist. BOUCHERIE (*Ann. Chim. Phys.* 74, 113; auch *J. pr. Chem.* 21, 445).

Querschwellen für die Eisenbahnen, von Eiche, Buche, Weissbuche, Birke, Erle, mit dem Splint, nach diesem Verfahren theils mit Kupfervitriol, theils mit einem Gemisch von Sublimat und Kochsalz, theils mit *Chlorure de calcium pyrolignité* (Gemisch von Chlorcalcium und holzessigsaurem Eisen?) durchdrungen, und 3 Jahre lang unter der Erde vergraben, zeigten sich unverändert, selbst noch fester, während gleiche Schwellen im nicht präparirten Zustande schon stark verfault und oberflächlich erweicht erschienen. BOUCHERIE (*Compt. rend.* 21, 1153).

3. *BRÉANT's Verfahren.* Er schliesst die Holzstücke in einen Metallcylinder ein, umgibt sie mit der Flüssigkeit, presst diese mittelst einer Luftpumpe oder mittelst des Wasserdampfs ein, und lässt die aus dem Holze ausgetretene Luft durch einen Sicherheitshahn am oberen Theile des Cylinders austreten. So findet eine vollständige Durchdringung statt, Knoten und harzige Stellen ausgenommen. Das so mit Leinöl getränkte Holz hält sich vortrefflich, das mit Eisenvitriol ist spröde und nicht gut verwendbar. (Aus den Berichten der Soc. d'Encouragement 1840. Decemb. in *Revue scientif.* 4, 273.)

Conservation von Gemüsen.

1. Einsalzen.
2. Trocknen.
3. Nach APPERT (IV, 90). Gut, aber etwas umständlich.
4. Nach BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 64, 170; auch *J. Chim. méd.* 13, 442; auch *J. pr. Chem.* 11, 375). Man füllt ein mit einer Thüre versehenes Fässchen zu 3/4 mit Sauerampfer, Lattich, Endivie, Cichorie (auch vergeilte), oder Spargeln, bringt durch die Thüre einen an Drath hängenden brennenden Schwefellappen, und hindert die Verunreinigung des Gemüses durch das Herabfallende durch ein auf das Gemüse gelegtes Brettchen; man verschliesst dann die Thüre und bewegt das Fass, um die Absorption der schwefligen Säure zu bewirken. So schwefelt man noch zweimal, hierauf füllt man das Gemüse mit der bei der Schwefelung ausschwitzenden Flüssigkeit in steinerne Töpfe, die man bloss mit Pergament zugebunden in den Keller stellt. Die Gemüse halten sich so vortrefflich bis zum April des nächsten Jahres. Sie erweichen sich aber im Wasser nicht so schnell, wie im frischen Zustande, und müssen daher vor dem Kochen einige Stunden in kaltem Wasser eingeweicht werden (die Spargeln im April 24 Stunden lang). Beim Kochen, welches meistens nicht länger zu dauern braucht, als bei frischem Gemüse, geht die schweflige Säure fort. Diese Methode passt nur bei zarten Gemüsen, die sich leicht weich kochen.

Conservation der Eier.

Sie halten sich unter Kalkmilch Jahre lang, wenn sie frisch hineingebracht werden, ohne Zweifel, sofern der kohlensaure Kalk, der sich mittelst der aus dem Ei entwickelten Kohlensäure bildet, die Poren der Schale völlig verstopft. Beim Niederreissen einer Sacristei in der Nähe des *Lago maggiore* fand man Eier, seit 300 Jahren eingemauert, und mit Kalkspeise umgeben, welche sich wie frische verhielten. (*J. Pharm.* 7, 457.)

Haltbarmachung des für den Genuss bestimmten Fleisches.

1. *Frostkälte.* In Canada schlachtet man mit eintretender Frostkälte das Vieh, dessen Fleisch für den Winterverbrauch bestimmt ist, und bewahrt es in gefrornem Zustande.

2. *Trocknen.* Das bekannte Verfahren in Südamerika.

3. *APPERT's Verfahren* (IV, 90). — Auch halten sich Fleischstücke unter ausgekochtem, mit Oel bedecktem Wasser mehrere Wochen. SWENY.

4. *Stickoxydgas.* Man leitet Stickoxydgas in das mit Fleisch gefüllte Gefäss, und verschliesst gut; die hierbei gebildete Untersalpetersäure färbt das Fleisch braun. GUÉPIN (*J. Chim. méd.* 11, 545). LIPPACK (*Jahrb. prakt. Pharm.* 1, 23). Diese conservirende Kraft des Stickoxydgases wurde von

Priestley (*Exp. and obs. on diff. kinds of air* 1, 123) entdeckt. Nach ihm zeigten Hildebrandt (IV, 95) und Braconnot (*J. Chim. méd.* 7, 708), dass Stickoxyd und Untersalpetersäuredampf das Fleisch vor Fäulniss schützen.

5. *Chlor.* Fleisch, der Ausdünstung von Chlorkalk ausgesetzt, hält sich, so lange man will. Braconnot. — Rindfleisch, einige Minuten mit Chlorgas in Berührung, dann in die Luft gehängt, hält sich 6 Monate, nur dass es dann ausgetrocknet ist. Faules Fleisch, in Chlorwasser getaucht, verliert den übeln Geruch und erhält das Ansehen von frischem Fleisch. Raimond (*J. Pharm.* 4, 426).

6. Einpöckeln mit *Kochsalz* und *Salpeter;* zum Theil auch zugleich mit *Zuckerpulver.*

7. *Injection mit salzsaurer Alaunerde.* Man öffnet auf der einen Seite die *Carotis* und *Jugularis* des so eben durch den Schlag getödteten Ochsen, unterbindet, nachdem das Blut sich ergossen hat, beide Enden der *Jugularis* und das obere der *Carotis*, verbindet das untere Ende der *Carotis* mittelst eines biegsamen Rohres mit einer Spritze, durch welche man die Lösung von 2 Kilogramm Chloralumium in 10 Kilogramm Wasser rasch einspritzt, so dass die Hautvenen sehr gefüllt erscheinen. Zuletzt nimmt man noch die biegsame Röhre zwischen 2 Finger und streicht sie von oben nach unten, um noch mehr Flüssigkeit einzutreiben, unterbindet dann die *Carotis*, entfernt die Spritze, zieht nach 20 Minuten die Haut ab, entfernt die Eingeweide und zerstückt den Ochsen. Seine Theile haben das gewöhnliche Ansehen, nur dass die Lunge entfärbter erscheint. So hält sich das Fleisch an der Luft bei Abhaltung der Fliegen im Winter 4 Wochen, im Sommer an einem luftigen kühlen Orte 2 Wochen. Soll es sich länger halten, so wäscht man es mit einem Gemisch von gleichen Theilen Kochsalzlösung von 10° Bm. und obiger Lösung von 1 Th. Chloralumium in 5 Wasser, um geronnenes Blut und schleimige Theile zu entfernen, stampft es hierauf in Fässer ein, bis diese ganz gefüllt sind, giesst noch von dem Kochsalz-Chloralumium-Gemisch hinzu, und verschliesst gut. So bleibt das Fleisch über ein Vierteljahr frisch. Oder man trocknet das mit dem Kochsalz-Chloralumium-Gemisch gewaschene Fleisch entweder in einem warmen Luftstrom, oder im Rauch, und bewahrt es dann in luftdicht verschlossenen Fässern. Vor dem Gebrauche wird es 24 Stunden in Wasser oder Salzwasser aufgeweicht. Gannal (*Revue scientif.* 5, 183; Ausz. *Compt. rend.* 12, 532; auch *J. pr. Chem.* 23, 305).

8. *Räuchern.* Das Fleisch wird hierbei mit Essigsäure, Brenzölen und Brenzharzen durchdrungen, welche fäulnisswidrig wirken, und unter welchen das Kreosot die Hauptrolle zu spielen scheint. Aehnlich wirkt das Eintauchen des Fleisches in einen wässrigen Aufguss von gepulvertem Glanzruss; eben so Eintauchen in verdünntes Kreosotwasser, wobei das Fleisch den Kreosot-Geruch und -Geschmack erhält. Stellt man jedoch im Sommer neben das Fleisch eine Schale mit Kreosot und stülpt einen gemeinschaftlichen Deckel darüber, so hält sich das Fleisch in der Kreosot-Atmosphäre 4 Tage länger frisch, als sonst, ohne nach dem Kochen noch Kreosotgeschmack zu zeigen. Stenhouse (*Glasgow Phil. Soc.* 1, 145). Monge, Meinecke und Berres empfehlen Holzessig; das darin einige Zeit eingetauchte Fleisch trocknet an der Luft aus, ohne zu faulen, ist aber wenig geniessbar.

Conservation von Leichen und anatomischen Präparaten.

Wässrige schweflige Säure, zuerst von J. Davy empfohlen, ist sehr wirksam, und zerstört nicht die Muskelfaser, verwandelt aber in 5 Monaten das Zellgewebe und die Sehnen in eine durchsichtige Gallerte. Thierische Theile halten sich länger als 4 Wochen, wenn sie mit Werg umwickelt werden, welcher mit schwefliger Säure getränkt ist. Taufflieb (*J. Pharm.* 18, 452). — Auch Ochsenblut, mit Luft geschüttelt, worin Schwefel verbrannt wurde, hält sich wenigstens 4 Wochen lang unverändert. Poutet (*Bullet. Pharm.* 3, 567).

Schwefelsäure. Leichen, einige Stunden in Schwefelsäure-haltendes Wasser eingetaucht, halten sich 14 Tage ohne alle Fäulniss. Soubeiran (*J. Pharm.* 18, 456).

Leichen, für eine später vorzunehmende legale Untersuchung bestimmt, injicirt, um schwere Metallsalze fern zu halten, Sucquet mit *schwefligsaurem Natron*, Bobière (*Compt. rend.* 22, 672) mit *schwefelsaurem Natron*, Gannal (*J. Chim. méd.* 11, 367) mit der Lösung von 1 Pfund Salpeter, 2 Kochsalz und 2 Alaun in 40 Pfund Wasser. — Bei, später auszustopfenden, Thieren wendet Gannal (*J. Chim. méd.* 20, 53) schwefelsaure Alaunerde mit einem wässrigen Decoct der *Nux vomica* an. — Macartney bewahrt anatomische Präparate in der Lösung von Salpeter und Alaun.

Lösungen von Kochsalz, Salpeter, Alaun oder Zinkvitriol halten die Zersetzung der anatomischen Präparate nur unvollständig auf; unter dem von Braconnot empfohlenen schwefelsauren Eisenoxyd bedecken sie sich, unter Entfärbung der Flüssigkeit durch Bildung von Oxydulsalz, mit einer gelben Rinde von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, welches ihre Erkennung unmöglich macht; Aetzsublimat entfärbt die Präparate, macht sie hornig und unkenntlich. Am besten eignet sich eine Lösung von 1 Th. Zweifachchlorzinn in 20 Wasser, mit wenig Salzsäure angesäuert. Hierin behalten die thierischen Theile ihre Consistenz und ihr Ansehen, nur dass das Muskelfleisch etwas bräunlich wird. Präparate jedoch mit Knochentheilen müssen zuerst einige Zeit in Salzsäure-haltigem Wasser verweilen, um die Kalksalze, die das Zinnoxyd fällen würden, auszuziehen. In der Zinnlösung aufbewahrtes Muskelfleisch fault nachher nicht mehr an der Luft, sondern trocknet allmälig aus. Taufflieb.

Anatomische Präparate und von den Eingeweiden befreite Leichen, in concentrirter Sublimatlösung eingeweicht, trocknen an der Luft zu einer unvergänglichen Masse aus, in welcher das Muskelfleisch fast die Härte des Holzes erhalten hat. Chaussier. — Die Wirkung des Sublimats beruht darauf, dass er mit Fibrin und Albumin Verbindungen bildet. Lassaigne. — Schwefelsaures Eisenoxyd kann zwar den Finger einer Kinderleiche, aber nicht ganze Leichen vor Fäulniss schützen. Weingeistige Aetzsublimatlösung schützt vollständig. Deschamps (*J. Chim. méd.* 5, 32). — Die weingeistige Sublimatlösung schützt viel besser, als die wässrige, weil erstere die Oberhaut und Lederhaut viel leichter durchdringt. Bei Anwendung der wässrigen Lösung muss man daher viele Einschnitte in die Haut machen, den Darmcanal und die Bauch- und Brust-Höhle mit der gesättigten Sublimatlösung füllen, und das Hirn herausnehmen, welches sich nicht in der wässrigen, bloss in der weingeistigen Sublimatlösung hält. Pelletan (*J. Chim. méd.* 5, 54).

Tranchina spritzt 24 Pfund Weingeist, worin 1 Pfund arsenige Säure mit 3 Loth Mennige oder Zinnober fein gepulvert vertheilt ist, in die *Aorta* der für viele Jahre zu conservirenden Leichen. — Aus solchen Leichen kann sich Arsenwasserstoffgas entwickeln. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 16, 155). — Man braucht bloss 60 bis 125 Gramme arsenige Säure mit 1500 Grammen Wasser zu kochen, und diese Lösung noch heiss mittelst einer gewöhnlichen Klystirspritze, die nicht fett sein darf, in die *Carotis* oder *Cruralis* mit ziemlicher Gewalt einzuspritzen, und, wenn die Leiche sich möglichst lange halten soll, diese Operation in einem Zwischenraume von einigen Stunden noch 2mal zu wiederholen. Die mit arseniger Säure behandelte Leiche trocknet allmälig aus, und da keine Fäulniss erfolgt, so kann sich auch kein Arsenwasserstoffgas bilden; das Gehirn zeigt sich nach mehreren Wochen noch ganz fest. Diese Injection passt auch für anatomische Präparate, bei welchen die Muskeln dunkelroth bleiben, und Knochen und Bänder vor Insectenfrass geschützt sind, wenn man sie in warme wässrige arsenige Säure eintaucht. Dujat (*J. Chim. méd.* 16, 81). — Auch Gannal, seiner Versicherung entgegen, bedient sich zum Einbalsamiren der Leichen der arsenigen Säure in grosser Menge. Morin (*J. Chim. méd.* 21, 645 u. 648; 22, 14 u. 68).

Waschen der von ihren Eingeweiden befreiten Leichen mit Chlorkalk, und Bestreichen mit der Lösung von Kreosot in Holzessig schützt sie für einige Zeit. Landerer (*Repert.* 53, 405).

Statt des Weingeists, welcher gewöhnlich zur Conservation anatomischer Präparate dient, empfiehlt Bobière (*Compt. rend.* 22, 672) ein Gemisch von 1 Th. Holzgeist und 3 Wasser, und Gaznaga (*J. Chim. méd.* 20, 55) die

durch Destillation eines Gemisches von gleich viel Kornbranntwein und Terpenthinöl erhaltene Flüssigkeit.

JACOBSON (*Hamb. Mag.* 1833. Jan. 48) empfiehlt für anatomische Präparate die Lösung von 1 Th. chromsaurem Kali in 256 Th. Wasser.

In Melasse wird das Fleisch mumienartig und haltbar. MACKENZIE (*Edinb. med. and surg. J.* Nr. 96, 34).

Auch Gerbstoff schützt das Fleisch vor der Fäulniss. J. DAVY.

In sehr trockner warmer Erde trocknen bekanntlich die Leichen zu Mumien aus, ohne zu faulen.

5. Zersetzungen durch Chlor, Brom und Iod.

Das *Chlor* wirkt vorzüglich durch seine grosse Affinität zum Wasserstoff auf die organischen Verbindungen, welche diesen enthalten, zersetzend. Seine Wirkung erfolgt meistens schon bei Mittelwärme, wird aber durch das Licht und durch Erhitzung sehr verstärkt.

a. Es entzieht Wasserstoff mehreren daran reichen Verbindungen unter einer bis zur feurigen Verbrennung steigenden Wärmeentwicklung, wobei der Kohlenstoff als zarter Russ ausgeschieden wird; in einigen Fällen ist Einwirkung des Lichts oder höherer Temperatur zur Hervorbringung der feurigen Zersetzung nöthig.

Sumpfgas zeigt beim Mengen mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur feurige Explosion und Russbildung; wird eine grosse Menge von kohlensaurem Gas beigemengt, und dadurch die Wirkung erlangsamt, so erfolgt ruhige Zersetzung durch Substitution. — Mit Chlorgas gemengtes ölbildendes Gas zersetzt sich bei Annäherung eines Kerzenlichts mit rother, durch Russ verdunkelter Flamme. — Eine gleiche Flamme zeigt ein in Chlorgas gebrachtes brennendes Wachslicht. — Blasen von Chlorgas, durch Weingeist geleitet, erhitzen ihn zuerst, und können dann bei Einwirkung des Sonnenlichts partielle feurige Verpuffungen mit Russbildung bewirken. Aehnlich verhält sich Aether. — Kakodyloxyd verbrennt schon bei Mittelwärme im Chlorgas, unter Absatz von Russ.

b. In den meisten Fällen entzieht das Chlor den Wasserstoff ohne Feuerbildung, und dann wird nie Russ abgeschieden, weil aller Kohlenstoff in der veränderten Verbindung bleibt. Auch diese Zersetzung wird durch Licht und Hitze befördert. Die sich hierbei bildende Salzsäure kann dann noch auf ihre Weise auf die organische Verbindung einwirken.

α. Entweder zerfällt hierbei die organische Verbindung unter Verlust allen Wasserstoffs in mehrere unorganische. — Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, wird durch 2 Cl zu 2 CO^2 und 2 HCl.

β. Oder es wird hierbei der organischen Verbindung nur ein Theil des Wasserstoffs entzogen, ohne dass statt dessen Chlor in die Verbindung einträte. — Chlorgas durch, mit 2 Th. Wasser verdünnten, Weingeist geleitet, bildet bloss Aldehyd und Salzsäure: $C^4H^6O^2 + 2\,Cl = C^4H^4O^2 + 2\,HCl$. — Benzoin, $C^{28}H^{12}O^4$, wird durch Chlor in Benzoyl, $C^{28}H^{10}O^4$, verwandelt.

γ. Oder es treten weniger Atome Chlor in die Verbindung, als Atome Wasserstoff entzogen wurden. — Weingeist, $C^4H^6O^2$, wird durch 8 Cl am Ende in Chloral, $C^4HCl^3O^2$, und 5 HCl verwandelt.

δ. Oder es werden die entzogenen Atome Wasserstoff durch eine gleiche Atomzahl Chlor substituirt. (IV, 65, unten.) Es folgen hier noch einige andere Beispiele: Sumpfgas, C^2H^4, wird, bei Verhütung der feurigen Zersetzung, durch 8 Cl in Chlorkohlenstoff, C^2Cl^4, und in 4 HCl zersetzt; Salz-Holznaphtha, C^2H^3Cl, wird durch Chlor im Sonnenlichte erst zu

$C^2H^2Cl^2$, dann zu C^2HCl^3, dann zu C^2Cl^4; Aether, C^4H^5O, geht bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor in C^4H^4ClO, dann in $C^4H^3Cl^2O$, und zuletzt in C^4Cl^5O über; Essigsäure, $C^4H^4O^4$, wird zu Chloressigsäure, $C^4HCl^3O^4$; Buttersäure, $C^8H^8O^4$, erst zu $C^8H^6Cl^2O^4$, dann zu $C^8H^4Cl^4O^4$; Baldriansäure, $C^{10}H^{10}O^4$, zu Chlorbaldriansäure, $C^{10}H^7Cl^3O^4$; Saligenin, $C^{14}H^8O^4$, erst zu $C^{14}H^7ClO^4$, dann zu $C^{14}H^6Cl^2O^4$, endlich zu $C^{14}H^5Cl^3O^4$; salicylige Säure, $C^{14}H^6O^4$, zu chlorsalicyliger Säure, $C^{14}H^5ClO^4$; Salicylsäure, $C^{14}H^6O^6$, zu Bichlorsalicylsäure, $C^{14}H^4Cl^2O^6$; Cuminol, $C^{20}H^{12}O^2$, zu Chlorcuminol, $C^{20}H^{11}ClO^2$.

ε. Oder an die Stelle des entzogenen Wasserstoffs tritt eine grössere Atomzahl von Chlor. — Oelbildendes Gas, C^4H^4, verdichtet sich mit 2 Cl zu einem Oel, $C^4H^4Cl^2$, wird aber durch mehr Chlor im Sonnenlichte in C^4Cl^6 übergeführt. — Toluol, $C^{14}H^8$, gibt bei fortgesetztem Einwirken des Chlors im Lichte: $C^{14}H^6Cl^4$ (= $C^{14}H^5Cl^3,HCl$), dann $C^{14}H^5Cl^7$ (= $C^{14}H^3Cl^5,H^2Cl^2$), und $C^{14}H^6Cl^8$ (= $C^{14}H^3Cl^5,H^3Cl^3$). — In den meisten dieser Fälle ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Substitution eigentlich nach gleicher Atomzahl erfolgt ist, dass aber die durch Substitution entstandene Verbindung entweder noch 2 Cl oder H und Cl zu gleicher Atomzahl bei sich zurückhält. (IV, 64 bis 65.)

ζ. Oder es tritt einfach Chlor zu der organischen Verbindung, ohne dass Salzsäure eliminirt wird, so dass es den Anschein hat, als sei die neue Substanz bloss eine Verbindung der alten mit 2 oder mehr Atomen Chlor. — Oelbildendes Gas, C^4H^4, bildet mit 2 Cl das Oel des ölbildenden Gases, $C^4H^4Cl^2$ (= C^4H^3Cl,HCl); — Benzol, $C^{12}H^6$, bildet mit 6 Cl das Chlorbenzin, $C^{12}H^6Cl^6$ (= $C^{12}H^3Cl^3,H^3Cl^3$); — Naphthalin, $C^{20}H^8$, wird durch 4 Cl zu $C^{20}H^8Cl^4$ (= $C^{20}H^6Cl^2,H^2Cl^2$). — Wenn man aber eines dieser 3 Chlorproducte mit weingeistigem Kali behandelt, so werden der ersten 1, der zweiten 3, der dritten 2 At. Salzsäure entzogen, so dass ein Rest bleibt, in welchem die Substitution im richtigen Verhältniss stattgefunden hat, nämlich C^4H^3Cl; $C^{12}H^3Cl^3$; $C^{20}H^6Cl^2$. Erhitzen bewirkt in einigen Fällen dasselbe, indem sich Salzsäure entwickelt. Hieraus wird es wahrscheinlich, dass diese Producte nicht unmittelbar aus der Vereinigung des organischen Stoffes mit Chlor entstanden sind, sondern dass auch hier das Chlor eine gewisse Zahl von Wasserstoffatomen aus dem Stoff verdrängt hat, dass sich aber diese Wasserstoffatome nicht von der substituirten Verbindung entfernten, sondern neben einer gleichen Zahl von Chloratomen sich ausserhalb derselben ansetzten. Vielleicht sind diese äusseren Atome von Chlor und Wasserstoff noch nicht zu Salzsäure vereinigt, sondern an verschiedenen Stellen ausserhalb des Kerns angelagert, denn die Auflösung der genannten Chlorproducte in Weingeist fällt nicht das salpetersaure Silberoxyd; erst das Kali entzieht sie in Gestalt von Chlorkalium und Wasser, während das Kali auf das Chlor in der bleibenden Verbindung C^4H^3Cl u. s. w. keine Wirkung äussert. Daher ist die wahrscheinliche Formel dieser Verbindungen die oben in Klammern beigefügte. Es wurde bereits (IV, 18 bis 19) bemerkt, dass Laurent, welcher früher diese Ansicht als die richtige annahm, neuerdings unmittelbare Chlorverbindungen annimmt, und daher z. B. nicht schreibt: $C^{20}H^6Cl^2,H^2Cl^2$, sondern $C^{20}H^8,Cl^4$. — Das eben Gesagte gilt auch von den unter ε verzeichneten Chlorverbindungen des Toluols. Bei dem aus C^4H^4 gebildeten C^4Cl^6 ist aber jedenfalls anzunehmen, dass zu der substituirten Verbindung C^4Cl^4 noch 2 Cl getreten sind.

Kane (*N. Ann. Chim. Phys.* 2, 152) nimmt an, dass manche Pflanzenfarben, wie die der Flechten, nicht durch das Chlor zerstört werden, sofern es Wasserstoff entziehe, oder indirect oxydire, sondern sofern es sich mit dem Farbstoff unmittelbar zu einer braunen Verbindung vereinige.

Das Chlor vermag bloss in wenigen Verbindungen sämmtlichen Wasserstoff zu substituiren; manche Wasserstoffatome scheinen in den zusammengesetzten Atomen eine solche Stellung zu haben, dass die Anziehung der übrigen Atome, besonders der Sauerstoffatome,

welche den Wasserstoff stark, das Chlor nur schwach anziehen, seine Substitution hindern. Dieser Umstand möchte einen Blick in die wahrscheinliche Zusammenlagerung der Atome gewähren.

In einigen Fällen wirkt das Chlor dadurch indirect oxydirend, dass es den Wasserstoff des vorhandenen Wassers aufnimmt und dessen Sauerstoff entweder auf die ganze organische Verbindung, oder auf deren Kohlenstoff und Wasserstoff überträgt. Dieses ist wohl der Grund, warum das Chlor auf manche Verbindungen nicht zersetzend wirkt, wenn alles Wasser ausgeschlossen ist.

Ganz trocknes Lackmuspapier entfärbt sich nicht in trocknem Chlorgas. — Das Chlor trägt auf das Indigblau, $C^{16}H^5NO^2$, zuerst 2 At. Sauerstoff des Wassers über, und verwandelt es in Isatin, $C^{16}H^5NO^4$, welches dann sogleich durch Substitution in Chlorisatin, $C^{16}H^4ClNO^4$, und Bichlorisatin, $C^{16}H^3Cl^2NO^4$, übergeht. — Eben so verwandelt das Chlor bei Gegenwart von Wasser unter Salzsäurebildung das Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$, in Benzoesäure, $C^{14}H^6O^4$, und das Cuminol, $C^{20}H^{12}O^2$, in Cuminsäure, $C^{20}H^{12}O^4$. — Wässriges Saligenin, $C^{14}H^8O^4$, wird durch Chlor dem grössern Theil nach in Chlorphänissäure, $C^{12}H^3Cl^3O^2$, verwandelt, wobei also 2 At. Kohlenstoff als Kohlensäure auszutreten scheinen.

Auf diesen Zersetzungen und Umwandlungen der meisten organischen Verbindungen durch Chlor beruht sein Vermögen, die Farben der organischen Farbstoffe zu zerstören oder in Blassbraun überzuführen, daher die Anwendung zum Bleichen; manche farblose organische Verbindungen, z. B. Alkaloide, in gefärbte zu verwandeln; den Geruch der riechenden organischen Verbindungen zu zerstören oder zu verändern, und die Miasmen und Contagien zu zerstören, daher es als das wirksamste gestankzerstörende und antimiasmatische Mittel in Räucherungen und Waschungen benutzt wird.

Nur wenige organische Verbindungen widerstehen der Wirkung des Chlors, wie die Bernsteinsäure und Schleimsäure; auch die Weinsäure zeigt kaum eine Zersetzung.

Das *Brom* wirkt dem Chlor höchst ähnlich, jedoch wegen geringerer Affinität zum Wasserstoff weniger kräftig. Es bewirkt daher bei Mittelwärme die Entzündung nur weniger Stoffe, wie des Alkarsins, und vermag bei manchen Verbindungen nicht eine so grosse Atomzahl Wasserstoff zu substituiren, wie das Chlor. Aber es bildet ebenfalls viele, den Chlorverbindungen entsprechende Bromverbindungen, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Brom substituirt ist.

Dem Chlor und Brom ganz ähnlich, aber, wegen viel geringerer Affinität gegen den Wasserstoff, noch viel schwächer zersetzend wirkt das *Iod*, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit keiner organischen Verbindung eine Entzündung hervorzubringen scheint (aber doch auf viele flüchtige Oele unter heftiger Erhitzung einwirkt), viele durch Chlor oder Brom zersetzbare Verbindungen nicht oder viel langsamer zersetzt, und daher die Pflanzenfarben nur sehr langsam zerstört. Die braune Färbung, welche das Jod vielen organischen Verbindungen, z. B. dem Papier, der Oberhaut u. s. w. ertheilt, rührt von sich bildender hydriodiger Säure, HJ^2, her.

Wirken Brom oder Iod bei Gegenwart von Kali und Wasser auf eine organische Verbindung ein, so liefern sie häufig, ausser andern Zersetzungsproducten, Bromoform, C^2HBr^3, oder Jodoform, C^2HJ^3. — So liefern Holzgeist mit Kali, und citronsaures oder äpfelsaures Kali mit Brom Bromoform. — Iodoform liefert Iod bei Gegenwart von wässrigem Kali mit Holzgeist, Weingeist, Zucker, Gummi, Protein-Stoffen u. s. w.

In andern Fällen wirken Brom oder Iod bei Gegenwart von wässrigem Kali bloss durch indirecte Oxydation. — Hierdurch verwandeln sie Fuselöl in Baldriansäure, und erzeugen aus Salicin salicylige Säure und aus Amygdalin Bittermandelöl. vgl. CAHOURS, MILLON und LEFORT (*Compt. rend.* 21, 814 u. 828; 23, 229).

5. Zersetzungen durch Salpetersäure.

Nur sehr wenige organische Verbindungen, wie z. B. Fumar-, Bernstein-, Euchron-, Baldrian-, Kork-, Brenzschleim- und Campher-Säure, Paraffin und Hatschettin, widerstehen der Einwirkung der Salpetersäure, welche Veränderungen verschiedener Art hervorbringt.

a. Substitution. Vertretung von 1 oder mehreren At. H durch eine gleiche Atomzahl NO^4 oder X. (IV, 66.) — Concentrirte Salpetersäure wirkt hierbei am besten, nur muss sie frei von salpetriger sein, welche auch den Kohlenstoff oxydirt. Die Umwandlung erfolgt theils schon in der Kälte, unter Wärmeentwicklung, wie bei Zimmtsäure, theils ist Siedhitze nöthig; sie geht ohne alle Gasentwicklung vor sich.

b. Oxydation der organischen Verbindung, ohne Zersetzung derselben. — Aldehyd, $C^4H^4O^2$, geht beim Erwärmen mit Salpetersäure in Essigsäure, $C^4H^4O^4$, über; Kakodyl, C^4H^6As, in Kakodyloxyd, C^4H^6AsO, dann in Kakodylsäure, $C^4H^7AsO^4$; Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$, in Benzoesäure, $C^{14}H^6O^4$, und Oenanthol, $C^{14}H^{14}O^2$, in Oenanthylsäure, $C^{14}H^{14}O^4$; Cuminol, $C^{20}H^{12}O^2$, wird bei langsamem Zufügen von concentrirter Salpetersäure zu Cuminsäure, $C^{20}H^{12}O^4$, Campher, $C^{20}H^{16}O^2$, bei langem Kochen mit concentrirter Salpetersäure zu Camphersäure, $C^{20}H^{16}O^8$, und Indig, $C^{16}H^5NO^2$, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zu Isatin, $C^{16}H^5NO^4$.

Die so höher oxydirte organische Verbindung kann sich dann weiter durch Substitution in eine Nitroverbindung verwandeln; so geht z. B. die aus dem Bittermandelöl anfangs gebildete Benzoesäure in Nitrobenzoesäure, $C^{14}H^5XO^4$, über.

c. Die Salpetersäure verwandelt ohne Substitution 1 oder 2 At. H der Verbindung in Wasser. — So führt sie das Indigweiss, $C^{16}H^6NO^2$, in Indigblau, $C^{16}H^5NO^2$, über; das Alloxantin, $C^8H^5N^2O^{10}$, in Alloxan, $C^8H^4N^2O^{10}$; eben so den Weingeist, $C^4H^6O^2$, in Aldehyd, $C^4H^4O^2$; das Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^2$, in Valeral, $C^{10}H^{10}O^2$; das Borneol, $C^{20}H^{18}O^2$, in gemeinen Campher, $C^{20}H^{16}O^2$; das Benzoin, $C^{28}H^{12}O^4$, in Benzyl, $C^{28}H^{10}O^4$.

d. Die Salpetersäure entzieht Wasserstoff und trägt Sauerstoff auf die organische Verbindung über. — Hierher gehört die Umwandlung von Holzgeist, $C^2H^4O^2$, in Ameisensäure, $C^2H^2O^4$; von Weingeist in Essigsäure u. s. w., und wohl auch die Verharzung vieler flüchtiger Oele durch Salpetersäure.

e. Die meisten organischen Verbindungen werden durch Salpetersäure tiefer zersetzt, indem der Sauerstoff der Säure sowohl Wasserstoff als auch Kohlenstoff aufnimmt, um damit Wasser und Kohlensäure zu erzeugen. — Diese Zersetzung erfolgt um so rascher,

je heisser und concentrirter die Säure ist, und je mehr sie Untersalpetersäure hält, ohne Zweifel, weil die grössere Affinität des Wassers zur Salpetersäure deren Bestandtheile mehr zusammenhält. — Manche Verbindungen, wie Bernsteinsäure und Harnstoff, werden nicht durch reine Salpetersäure zersetzt, aber wohl durch solche, welche Untersalpetersäure hält, unter Entwicklung von Kohlensäure. — Auf andere Verbindungen wirkt die von Untersalpetersäure freie Salpetersäure wohl zersetzend, aber anfangs nur langsam; da aber hierbei Stickoxyd entsteht, welches einen Theil der Salpetersäure in Untersalpetersäure verwandelt (I, 808, unten), so kann mit der steigenden Anhäufung von Untersalpetersäure die Zersetzung in eine sehr stürmische übergehen. — Diese lässt sich in manchen Fällen verhüten, wenn man nach Millon dem Gemisch salpetersauren Harnstoff hinzufügt, auf welchen die Untersalpetersäure, im Verhältniss als sie entsteht, ausschliesslich einwirkt, und indem sie hierbei kein Stickoxyd liefert, sondern in Stickgas und kohlensaures Gas zerfällt, so wird hierdurch die Flüssigkeit beständig frei von Untersalpetersäure erhalten.

Sauerstoff-reichere Verbindungen, wie Zucker und mehrere Säuren, werden meistens schneller durch Salpetersäure zersetzt, als Sauerstoff-arme oder Sauerstoff-freie, weil der in ihnen bereits vorhandene Sauerstoff mit zur Bildung von Kohlensäure und Wasser beiträgt. Dagegen werden feste Fette, Harze, viele Campherarten und einige flüchtige Oele nur langsam zersetzt. Aber auf viele flüchtige Oele und auf fette Oele wirkt concentrirte Salpetersäure, besonders rauchende und mit Vitriolöl gemischte, so rasch zersetzend, dass sich die Wärmeentwicklung, welche mit der Bildung von Wasser und Kohlensäure verknüpft ist, oft bis zur lebhaften Entflammung steigert.

Indem die Salpetersäure bei dieser oxydirenden Wirkung Sauerstoff verliert, geht sie theils in Stickoxydgas und Stickgas über, welche sich entwickeln, theils tritt ihr Stickstoff an Bestandtheile der organischen Materie, und bildet mit deren Wasserstoff Ammoniak, welches als salpetersaures Ammoniak oder ein anderes Ammoniaksalz im Rückstande bleibt, oder mit deren Kohlenstoff und Wasserstoff zugleich Blausäure, C^2NH, welche sich verflüchtigt.

Man erhält daher nicht bloss *Ammoniak* bei der Zersetzung stickstoffhaltender Verbindungen, sondern auch sehr vieler stickstofffreier. — Harz, Zucker, Phlorizin, Huminsäure oder Kohle, durch Salpetersäure zersetzt, liefern oft quellsaures oder quellsalzsaures Ammoniak. Mulder (*J. pr. Chem.* 33, 345). — Die durch Zersetzung von Terpenthinöl oder Wachholderöl mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit liefert beim Abdampfen vierfach oxalsaures Ammoniak. Rabourdin (*N. J. Pharm.* 6, 187).

Die *Blausäure* scheint bei der Destillation der meisten organischen Stoffe mit Salpetersäure zu entstehen, und wurde erhalten bei der des Blutserums, Zuckers, Gummis, Stärkmehls, Weingeists, der flüchtigen Oele, Harze, Fette, Pflanzensäuren u. s. w. (s. Bildung des Cyans). Nach Sobrero's Annahme steht die Bildung der Blausäure im Zusammenhang mit der des Ammoniaks.

Indem die organische Verbindung durch die Bildung von Kohlensäure und Wasser einen grossen Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs verliert, wird sie immer sauerstoffreicher, und sie geht von der höhern Stufe, welche eine grössere Zahl von Kohlenstoffatomen hält, in eine oder mehrere Verbindungen einer niedrigeren Stufe über.

Bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure entstehen gewöhnlich zuletzt Oxalsäure C^2HO^4 oder $C^4H^2O^8$, Essigsäure, $C^4H^4O^4$, und Ameisensäure, $C^2H^2O^4$. Letztere entziehen sich durch ihre Flüchtigkeit der weitern Einwirkung der Salpetersäure; aber die zurückbleibende Oxalsäure wird endlich durch weitern Hinzutritt von Sauerstoff der Salpetersäure völlig in Kohlensäure und Wasser zersetzt. Der Bildung der Oxalsäure pflegt die der Zuckersäure ($C^6H^5O^8$ oder $C^{12}H^{10}O^{16}$) vorauszugehen, welche sich bei weiterem Einwirken von Salpetersäure leicht in Oxalsäure verwandelt.

So liefern als letztes organisches Zersetzungsproduct Oxalsäure, meistens neben Ameisensäure und Essigsäure: Weingeist, Milchsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Chinasäure, Gerbsäure, Gallussäure, Mekonsäure, viele flüchtige Oele und Harze, Zucker, Gummi, Stärkmehl, Holzfaser, Indig u. s. w.

Aber nicht bei allen organischen Verbindungen geht die Spaltung der Kerne und die Entziehung des Kohlenstoffs so weit, dass Oxalsäure zurückbleibt; sondern es entstehen Producte, mehr als 4 At. Kohlenstoff haltend, welche nicht weiter Kohlenstoff verlieren, aber oft noch durch Substitution NO^4 aufnehmen können.

So liefert Talgsäure bei fortgesetzter Behandlung mit Salpetersäure am Ende Bernsteinsäure, $C^8H^6O^8$, und Korksäure, $C^{16}H^{14}O^8$, welche sich nicht weiter verändern. Zimmtsäure, $C^{18}H^8O^4$, mit Salpetersäure destillirt, liefert, unter Verlust von 4 C und 2 HO, Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$, welches bei weiterem Einwirken der Salpetersäure zuerst zu Benzoesäure, $C^{14}H^6O^4$, dann zu Nitrobenzoesäure, $C^{14}H^5XO^4$, wird. Eben so geht Saligenin, $C^{14}H^8O^4$, mit concentrirter Salpetersäure unter Kohlensäurebildung zuletzt in Pikrinsäure, $C^{12}H^3X^3O^2$, über. Anisöl, $C^{20}H^{12}O^2$, wird bei fortgesetzter Behandlung mit erst schwacher, dann stärkerer Salpetersäure zuerst zu Hydranisyl, $C^{16}H^8O^4$, dann zu Anissäure, $C^{16}H^8O^6$, dann zu Nitranissäure, $C^{16}H^7XO^6$. — Viele organische Gemische, wie Fernambukextract, Gelbholzextract, stinkende Schleimharze u. s. w. liefern bei längerem Kochen mit Salpetersäure die Styphninsäure, $C^{12}H^3X^3O^4$. — Auch der (in mehrere Unterarten zerfallende) salpetersaure künstliche Gerbstoff von HATCHETT, welcher beim Kochen von Indig, verschiedenen Harzen, Steinkohle oder Holzkohle mit verdünnter Salpetersäure erhalten wird, und mit dem eigentlichen Gerbstoff die Eigenschaft gemein hat, den Thierleim zu fällen, scheint zu entstehen, indem die Verbindungen einen Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs verlieren, und dagegen NO^4 durch Substitution aufnehmen. — Eben so verhält es sich wohl mit der gelben bittern Materie, *Jaune amer*, welche bei der Behandlung von vielen thierischen Stoffen mit Salpetersäure entsteht, und mit der Pikrinsäure, $C^{12}H^3X^3O^2$, verwandt ist. — Endlich gehören hierher wahrscheinlich die durch Behandeln von mehreren flüchtigen Oelen und Harzen mit Salpetersäure erhaltenen harzigen Massen.

7. Zersetzungen durch die Säuren des Chlors.

Sie zerstören die meisten organischen Verbindungen, theils indem sie unter Abtreten von Sauerstoff: Chlor und Kohlensäure, und bei Stickstoff-haltenden, wie Harnstoff, Harnsäure und Alkaloiden, auch Stickstoff und Chlorstickstoff entwickeln, theils indem sowohl der Sauerstoff als das Chlor der Säure in die organische Verbindung übertritt.

So gibt die *unterchlorige Säure* mit Weingeist Essigsäure und das Oel des ölerzeugenden Gases. BALARD. — Unterchlorigsaurer Kalk, mit Weingeist destillirt, liefert Chloroform. — Die unterchlorige Säure und ihre Salze zerstören kräftig die Farb- und Riech-Stoffe. — *Unterchlorsäure*-Gas, aus chlorsaurem Kali durch Vitriolöl entwickelt, entzündet den darüber geschichteten

Weingeist. — Beim Zusammenbringen organischer Verbindungen mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und concentrirter Salzsäure werden sie verändert, wie wenn Chlor und Sauerstoff gleichzeitig auf sie einwirkten. So geht Kreosot in Chloranil über: $C^{12}H^6O^2 + 10\,Cl + 2\,O = C^{12}Cl^4O^4 + 6\,HCl$. Eben so Anthranilsäure in Chloranil: $C^{14}H^7NO^4 + 8\,Cl + 4\,O = 2\,CO^2 + NH^3 + 4\,HCl + C^{12}Cl^4O^4$. — Concentrirte *Chlorsäure* entflammt den Weingeist und Aether, so wie ein mit ihr getränktes Papier. Sie zerstört die meisten organischen Verbindungen, wirkt jedoch viel langsamer bleichend, als Chlor und unterchlorige Säure. — Papier, in den Dampf der kochenden *Ueberchlorsäure* gehalten, entflammt sich; andererseits wirkt diese Säure bei der Destillation mit Weingeist wie Vitriolöl, und erzeugt, ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden, Wasser und Aether.

8. Zersetzungen durch Iodsäure.

Von dem Verpuffen organischer Stoffe beim Erhitzen mit trockner Jodsäure war (IV, 78) bereits die Rede.

Die wässrige Iodsäure ist auf viele Stoffe ohne alle Wirkung, selbst bei 100°. — So auf Fette, flüchtige Oele, Harze und andere nicht in Wasser lösliche Stoffe, so wie auf Essigsäure, Buttersäure, Camphersäure, Harnstoff, Thierleim und den Glaskörper des Auges. Millon.

a. Manche organische Verbindungen bringt die Iodsäure nur auf eine höhere Oxydationsstufe, wobei das Jod frei wird. — So verwandelt sie das Kartoffelfuselöl in Baldriansäure und das Bittermandelöl in Benzoesäure. Millon.

b. Andere organische Verbindungen zersetzt sie, meistens vollständig, in Kohlensäure und Wasser, ebenfalls unter Freiwerden des Iods. — Diese Zersetzung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, und erfordert mehrere Tage; sie wird beschleunigt durch die Gegenwart von Platinschwamm oder Einwirkung des Lichts; noch mehr durch höhere Temperatur; doch ist bei manchen Stoffen ein mehrstündiges Kochen mit überschüssiger Jodsäure zur völligen Zersetzung nöthig. Am Ende erhält man auf diesem Wege so viel Kohlensäure, wie wenn man die organische Verbindung mit Kupferoxyd verbrannt hätte.

Bei den meisten Stoffen wird die Zersetzung selbst bei 100° gehindert, wenn eine Spur Blausäure zugefügt wird (Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium halten die Zersetzung nicht auf). So verhalten sich: Oxalsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronsäure, Schleimsäure, Mekonsäure, Milchzucker, gemeiner Zucker, Krümelzucker, Dextrin, Stärkmehl, Gummi und Salicin; von ihnen widerstehen Weinsäure, Citronsäure, Milchzucker, Salicin und besonders Krümelzucker am längsten der Zersetzung. — Andere Verbindungen, die sich sehr rasch oxydiren, werden durch Iodsäure völlig zersetzt, auch wenn Blausäure zugefügt ist. So: Kreosot, Gallussäure, Gerbsäure, Morphin, Albumin, Fibrin und Kleber. Millon.

c. Das Aceton gibt mit Iodsäure, ohne Ausscheidung von Iod, ein ölartiges Zersetzungsproduct.

vgl. Millon (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 57; Ausz. *Compt. rend.* 19, 270).

Die *Ueberiodsäure* wirkt der Iodsäure ähnlich. (I, 687.)

9. Zersetzungen durch Chromsäure.

Sie tritt an viele organische Verbindungen Sauerstoff ab, und wird dadurch zu Chromoxyd reducirt, oder bei Gegenwart einer Mineralsäure zu einem Chromoxydsalz.

a. Die trockne Chromsäure entflammt sogleich viele organische

Verbindungen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur. (IV, 78.)

Mehrere Alkaloide, wie Nicotin, Coniin, Anilin, Chloranilin und Leukol, entflammen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; andere Alkaloide, wie Sinapolin, Thiosinnamin, Naphthalidam, Cinchonin und Narkotin, nur, wenn sie zuvor ganz schwach erwärmt wurden. Der Entflammung entgehen, auch beim Erwärmen, Senföl, Benzol, Nitrobenzid, Kreosot u. s. w. Wahrscheinlich trägt die bei der Verbindung der Chromsäure mit den Alkaloiden frei werdende Wärme zu ihrer Entzündung bei. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 47, 85). — Auch Weingeist, Aether und Oenanthol entflammen sich beim Tröpfeln auf krystallisirte Chromsäure.

b. Die wässrige Chromsäure oder ein Gemisch aus einfach- oder zweifach-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure bringt entweder:

α. die organische Verbindung auf eine höhere Oxydationsstufe;
β. oder entzieht ihr einen Theil ihres Wasserstoffs;
γ. oder entzieht ihr Wasserstoff und gibt dafür Sauerstoff ab;
δ. oder bildet sowohl Wasser als Kohlensäure, und gibt hierdurch zur Bildung niedrigerer organischer Verbindungen Anlass.

Zu α: Stilben, $C^{28}H^{12}$, wird durch 4 O der Chromsäure zu 2 At. Bittermandelöl = 2 . $C^{14}H^{6}O^{2}$; welches sich dann noch weiter zu Benzoesäure oxydiren kann; Oenanthol, $C^{14}H^{14}O^{2}$, wird zu Oenanthylsäure; Indigblau wird zu Isatin.

Zu β: Saligenin, $C^{14}H^{8}O^{4}$, wird zu salicyliger Säure, $C^{14}H^{6}O^{4}$; Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^{2}$, wird dadurch, wie es scheint, zu Valeral, $C^{10}H^{10}O^{2}$.

Zu γ: Toluol, $C^{14}H^{8}$, wird schwierig in Benzoesäure, $C^{14}H^{6}O^{4}$, verwandelt; Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^{2}$, mit Leichtigkeit in Baldriansäure, $C^{10}H^{10}O^{4}$.

Zu δ: Tartersäure (Weinsäure), Zuckerarten, Phlorizin u. s. w. werden bei der Destillation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali in Wasser, Kohlensäure, Ameisensäure u. s. w. zersetzt.

Vanadsäure verhält sich der Chromsäure ähnlich; sie wird dabei zu Vanadoxyd reducirt. — So mit Weingeist, Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure und Zucker.

Uebermangansaures Kali wirkt dem chromsauren Kali ähnlich. Es erzeugt mit Zuckerlösung oxalsaures Kali. vgl. (II, 664, unten).

10. Zersetzungen durch Schwefelsäure.

A. *Durch concentrirte Schwefelsäure.*

Am stärksten wirkt die wasserfreie Säure, schwächer das rauchende, noch schwächer das gewöhnliche Vitriolöl. Ihre erste Wirkung besteht darin, dass sie die organischen Verbindungen, wenigstens die meisten, auflöst, und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Hierauf kann die Schwefelsäure, besonders beim Erhitzen, folgende Umänderungen derselben, auch wenn sie nicht gelöst wurden, herbeiführen:

a. Sie führt die organische Verbindung in einen andern isomeren Zustand über. — Aniscampher durch Vitriolöl in Anisoin verwandelt.

b. Sie entzieht vermöge ihrer prädisponirenden Affinität zum Wasser der Verbindung Wasserstoff und Sauerstoff nach gleicher Atomzahl, und lässt entweder eine relativ kohlenstoffreichere Verbin-

dung, oder bewirkt durch diese Entziehung, dass der Rest der Verbindung in mehrere neue zerfällt.

Pfeffermünzcampher, $C^{20}H^{20}O^2$, zerfällt in Menthen, $C^{20}H^{18}$ und 2 HO. Vitriolöl, in kleinerer Menge einwirkend, verwandelt den Weingeist, $C^4H^6O^2$, in Aether, C^4H^5O und in HO; in grösserer: in ölerzeugendes Gas, C^4H^4, und in 2 HO. — Es verwandelt das Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^2$, in Amylen, $C^{10}H^{10}$, nur wird ein Theil noch weiter zersetzt. — Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, zerfällt mit Vitriolöl in 2 CO und 2 HO, und Oxalsäure, $C^4H^2O^8$, in 2 CO, 2 CO^2 und 2 HO. — Löst man Imabenzil, $C^{28}H^{11}NO^2$, in Vitriolöl, so tritt es an dieses 2 HO ab, denn Wasser fällt hierauf aus der Lösung Benzilam, $C^{28}H^9N$.

c. Sie veranlasst bei Stickstoff-haltigen Verbindungen durch prädisponirende Affinität die Bildung von Ammoniak. — Diese Ammoniakentziehung findet besonders leicht bei Verbindungen statt, welche den Stickstoff in Gestalt von Amid halten. Oxamid zerfällt beim Erhitzen mit Vitriolöl in schwefelsaures Ammoniak, Kohlenoxyd und Kohlensäure; Harnsäure in schwefelsaures Ammoniak, Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure.

d. Sie tritt ihr drittes Atom Sauerstoff an 1 At. Wasserstoff der Verbindung ab, und tritt unter Ausscheidung des erzeugten Wassers als schweflige Säure in die Verbindung. — Substitution (IV, 67, oben). Sulfobenzid.

e. Mit vielen organischen Verbindungen vereinigt sich die Schwefelsäure, zum Theil unter Austreten von Wasser zu verschiedenen Arten von *gepaarten Schwefelsäuren.* s. diese.

f. Ihr Sauerstoff bildet nicht bloss mit dem Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser, sondern zugleich mit deren Kohlenstoff Kohlensäure und Kohlenoxyd. Hierdurch geht ein grosser Theil der Schwefelsäure theils in schweflige Säure über, theils wird aus ihr selbst Schwefel reducirt. — Die organische Verbindung, sie möge sich in Vitriolöl lösen, oder nicht, nimmt anfangs häufig eine satte rothe, pomeranzengelbe, violette oder andere Färbungen an, welche aber bei weiterem Einwirken in Braun und Schwarz übergehen. — Die sich aus ihr häufig erzeugenden flüchtigen Zersetzungsproducte, wie Ameisensäure, Essigsäure und Furfurol, verflüchtigen sich in Gesellschaft des Gemenges von Kohlenoxyd-, kohlensaurem und schwefligsaurem Gas; der Rückstand enthält anfangs gewöhnlich ein schwarzes Harz, welches Schwefelsäure innig gebunden hält, ferner eine in Wasser, wie in Weingeist lösliche braune Materie, welche ebenfalls Schwefelsäure hält, und wegen ihrer Eigenschaft, den Thierleim zu fällen, *schwefelsaurer künstlicher Gerbstoff* genannt wird, oft auch eine moderartige Materie und eine mit organischer Materie gepaarte Schwefeläure. Bei noch längerer Einwirkung der Säure gehen diese Stoffe, oft unter Sublimation von Schwefel, in eine weder in Wasser noch in Weingeist lösliche Substanz, die *schwefelsaure Kohle* über, welche ebenfalls Schwefelsäure oder eine andere Form des Schwefels so innig gebunden hält, dass sie durch Alkalien nicht zu entziehen ist, und welche sich ausserdem von der eigentlichen Kohle durch einen beträchtlichen Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff unterscheidet. Die Schwefelsäure *verkohlt* daher die meisten organischen Verbindungen.

Rohrzucker, Milchzucker, Krümelzucker, Stärkmehl, Milchsäure, Weinsäure und Citronsäure geben beim Erwärmen mit überschüssigem Vitriolöl

unter allmäliger Verkohlung anfangs fast reines Kohlenoxydgas, dem sich erst bei weiterem Erhitzen immer mehr kohlensaures und schwefligsaures Gas beimengt, so dass die Entwicklung des Kohlenoxyds nicht durch den Sauerstoff der Schwefelsäure, sondern durch den der organischen Verbindung, in Folge ihrer durch Wassererzeugung erfolgenden Zersetzung, gebildet zu werden scheint. Hierfür spricht auch, dass bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Verbindungen wohl viel Kohlensäure, aber kein Kohlenoxyd liefern. — Fette, die meisten flüchtigen Oele, Harze, Talgsäure, Oelsäure u. s. w. bilden mit Vitriolöl unter Wärmeentwicklung ein gefärbtes Gemisch, welches sich bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlensäure und oft auch Ameisensäure verkohlt. — Manche flüchtige Oele dagegen, wie Steinöl, und flüchtige Säuren, wie Capronsäure, Baldriansäure und Buttersäure, entweichen beim Erhitzen mit Vitriolöl grösstentheils unzersetzt. — Die Essigsäure entgeht der Zersetzung vollständig, indem sie beim Erhitzen verdampft.

g. Eigenthümlich ist die Erzeugung von Ameisensäure und Furfurol, $C^{10}H^4O^4$ (einer Art flüchtigen Oels), welche überdestilliren, wenn man Sägespäne, Kleie, Getreidemehl, Stärkmehl oder Zucker mit einem Gemisch von Vitriolöl und einem gleichen Maass Wasser bis zu anfangender Verkohlung erhitzt.

Nur sehr wenige fixe Verbindungen werden selbst durch kochendes Vitriolöl nicht zersetzt, wie die Mellithsäure.

B. *Wirkung der verdünnten Schwefelsäure.*

Einige andere stärkere Säuren zeigen oft dieselbe Wirkung.

a. In einigen Fällen veranlasst sie aus einer nicht genügend bekannten Ursache die organische Verbindung beim Kochen, aus dem Wasser Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Atomen aufzunehmen und so eine neue Verbindung zu erzeugen. — Stärkmehl, Rohrzucker, Milchzucker und Dextrin gehen beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren in Krümelzucker über.

b. In andern Fällen entzieht sie umgekehrt der Verbindung Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Atomen. — Saligenin, $C^{14}H^8O^4$, wird zu Saliretin, $C^{14}H^6O^2$ und 2 HO. Dieselbe Zersetzung erleidet das Saligenin beim Erhitzen für sich über 150°.

c. Bei Amidverbindungen veranlasst sie durch prädisponirende Affinität die Bildung von Ammoniak unter Zersetzung von Wasser, dessen Sauerstoff zu der organischen Verbindung tritt. — Oxamid, $C^4H^4N^2O^4$, zerfällt unter Zersetzung von 4 HO in Oxalsäure, $C^4H^2O^8$, und in 2 NH^3; Asparagin, $C^8H^8N^2O^6$ mit 2 HO in Asparagsäure, $C^8H^7NO^8$ und in NH^3. — Diese Umwandlungen bewirkt auch das blosse Wasser, jedoch erst bei starker Hitze, wie sie sich in zugeschmolzenen Glasröhren dem Wasser ertheilen lässt.

d. Selten bewirkt die kochende verdünnte Säure Entwicklung von Kohlensäure, die sich aus dem Sauerstoff der organischen Verbindung bildet. — So geht Mekonsäure, $C^{14}H^4O^{14}$, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Entwicklung von 2 CO^2 in Komensäure, $C^{12}H^4O^{10}$, über.

e. Bei anhaltendem Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird der Krümelzucker in moderartige Materie und etwas Ameisensäure zersetzt.

11. Zersetzungen durch Phosphorsäure.

Die wasserfreie Phosphorsäure wirkt vermöge ihrer wasserbildenden Kraft der concentrirten Schwefelsäure ähnlich, aber sie greift lange nicht so tief ein, theils weil sie eine geringere Affinität zu Wasser und Ammoniak hat, theils weil sie ihren Sauerstoff viel fester hält. — Sie eignet sich daher vorzüglich zu Zersetzungen, bei welchen man bloss Entziehung von Wasser und keine stärkere Einwirkung bezweckt.

Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verwandelt sich unter Zurücklassung von 2 At. HO bei der Phosphorsäure: Weingeist, $C^4H^6O^2$, in ölbildendes Gas, C^4H^4 (eine concentrirte Lösung der Phosphorsäure erzeugt mit Weingeist auch etwas Aether); Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^2$, in Amylen, $C^{10}H^{10}$, und polymere Verbindungen desselben; Campher, $C^{20}H^{16}O^2$, in Camphen, $C^{20}H^{14}$; Borneol, $C^{20}H^{18}O^2$, in Borneen, $C^{20}H^{16}$; Pfeffermünzcampher, $C^{20}H^{20}O^2$, in Menthen, $C^{20}H^{18}$; Aethal, $C^{32}H^{34}O^2$, in Ceten, $C^{32}H^{32}$. Bittermandelöl, Zimmetöl und Aniscampher dagegen erleiden bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure nicht diese Zersetzung in Wasser und in einen Kohlenwasserstoff. — Oxalsäure zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäure auf dieselbe Weise, wie mit Vitriolöl. — Einige Verbindungen werden auch durch Phosphorsäure geschwärzt, wie Aldehyd, Camphersäure und Oenanthol.

Auch die Phosphorsäure bewirkt die Umwandlung einiger Verbindungen in andere isomere, und die Bildung weniger *gepaarten Phosphorsäuren.* s. diese.

12. Zersetzungen durch Fünffach-Chlorphosphor.

Er wirkt nicht auf Hydrocarbone, aber heftig auf Sauerstoffhaltende organische Verbindungen. Hierbei entzieht er gewöhnlich der Verbindung 2 At. Sauerstoff und substituirt 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor, so dass er hierdurch in einen flüchtigen Körper, PCl^3O^2, übergeht. — Die Alkohole, wie Holzgeist, Weingeist, Fuselöl und Aethal, verwandelt der Fünffachchlorphosphor in Salz-Naphthen (Chlor-Afer). Das Fuselöl: $C^{10}H^{12}O^2 + PCl^5 = C^{10}H^{11}Cl + PCl^3O^2 + HCl$; — das Aethal: $C^{32}H^{34}O^2 + PCl^5 = C^{32}H^{33}Cl + PCl^3O^2 + HCl$. Auch auf phänige Säure und Anisol wirkt er heftig ein, neue Producte liefernd; desgleichen auf Benzoesäure, Zimmtsäure, Cuminsäure und Anissäure. So mit Benzoesäure: $C^{14}H^6O^4 + PCl^5 = C^{14}H^5ClO^2 + PCl^3O^2 + HCl$; — mit Anissäure: $C^{16}H^8O^6 + PCl^5 = C^{16}H^7ClO^4 + PCl^3O^2 + HCl$. vgl. Dumas u. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* 62, 14). Cahours (*Compt. rend.* 22, 848).

13. Zersetzungen durch Chlormetalle.

Chlorzink wirkt in der Hitze durch Wasserbildung und verwandelt demgemäss, ähnlich der Phosphorsäure, Weingeist in Aether, Fuselöl in Amylen, Campher in Camphen u. s. w.

Chlorantimon und Chlorarsen wirken dem Chlorphosphor ähnlich, indem das Metall der organischen Verbindung Sauerstoff entzieht, während das Chlor auf den Rest der Verbindung einwirkt. — So geben die genannten Chlormetalle bei der Destillation mit Weingeist Salznaphtha. Vielleicht so: $3(C^4H^6O^2) + SbCl^3 = 3(C^4H^5Cl) + 3HO + SbO^3$.

14. Zersetzungen durch Hyperoxyde.

Am geneigtesten, Sauerstoff an die organischen Verbindungen

abzugeben, ist von diesen Verbindungen das Bleihyperoxyd; hierauf folgt die Mennige, dann der Braunstein und das Nickelhyperoxyd.

a. Das trockne Hyperoxyd bewirkt oft feurige Zersetzung. — So beim Zusammenreiben des Bleihyperoxyds mit Weinsäure, Traubensäure, geschmolzener Citronsäure oder verwitterter Oxalsäure.

b. Bei Gegenwart von Wasser wird vorzüglich Kohlensäure gebildet. — Bleihyperoxyd verwandelt schon bei Mittelwärme die wässrige Weinsäure, Traubensäure und Schleimsäure in Kohlensäure und Ameisensäure; auch zersetzt es die wässrige Citronsäure und Gallussäure, jedoch ohne Bildung von Ameisensäure. — In der Siedhitze verwandelt es den Zucker in Kohlensäure und Ameisensäure (Braunstein wirkt auf den Zucker nicht zersetzend); die Hippursäure in Benzamid, Kohlensäure und Wasser; das Alloxan in Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure; die Harnsäure in Harnstoff, Allantoin, Oxalsäure und Kohlensäure. — Benzoesäure und salicylige Säure widerstehen auch beim Kochen der Zersetzung.

c. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wirken Bleihyperoxyd, Braunstein und andere Hyperoxyde viel kräftiger oxydirend. — Hierdurch wird Oxalsäure in Kohlensäure und Wasser zersetzt; Weingeist in Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.; Zuckerarten, Gummi und Stärkmehl in Ameisensäure, Kohlensäure u. s. w.; Weinsäure und Zuckersäure in Ameisensäure und Kohlensäure; eben so Saligenin (während dieses mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure salicylige Säure liefert); Chinasäure in Chinon; Amygdalin in Ameisensäure, Bittermandelöl, Ammoniak u. s. w.; Narkotin (durch Braunstein und Schwefelsäure) in Kotarnin und Opiansäure, und diese letztere (durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure) unter blosser Aufnahme von Sauerstoff, in Hemipinsäure.

15. Zersetzungen durch basische schwere Metalloxyde.

Viele organische Verbindungen entziehen den für sich gegebenen oder in Säuren gelösten basischen schweren Metalloxyden den Sauerstoff ganz oder theilweise, zum Theil schon im Dunkeln bei Mittelwärme, zum Theil erst im Lichte, besonders im Sonnenlichte, oder beim Erwärmen. Durch den hierbei aufgenommenen Sauerstoff werden die organischen Verbindungen theils höher oxydirt, theils eines Theils ihres Wasserstoffs beraubt, theils, unter Bildung von Kohlensäure, noch bedeutender zersetzt.

Mehrere von solchen Zersetzungen des Weingeistes oder Aethers, welche bloss im Sonnenlichte, oder beim Erhitzen eintreten, und wobei der Weingeist wahrscheinlich in Aldehyd verwandelt wird, finden sich (I, 165) aufgezeichnet.

Die Oxyde der edlen Metalle werden am leichtesten, und meistens vollständig reducirt. *Osmium*bioxyd durch Weingeist, Aether, Gerbstoff, Epidermis (III, 823); — *Irid*-Salmiak durch Oxalsäure im Lichte; — *Palladium*-Salze durch Ameisensäure; — *Platin*-Salze durch Salze der Ameisensäure, Oxalsäure, Tartersäure, durch Weingeist oder Zucker (III, 720 bis 721).

Am leichtesten von allen Metallen wird das *Gold* aus dem Goldoxyd und Dreifachchlorgold reducirt, und zwar theils zu Metall, theils zu rothem Suboxyd. (vergl. III, 670 bis 671).

Das *Silber* wird aus seinem Oxyde oder salpetersauren Salze durch Ameisensäure, Aether, Aldehyd, flüchtige Oele, Gallussäure, Gerbstoff, Zucker u. s. w. reducirt. Wenn diese Reduction ohne Gasentwicklung von statten geht, so bekleidet es die Wandungen des Gefässes mit einem Silberspiegel, und eignet sich hierdurch zur Bereitung der Spiegel. Hierzu werden, unter Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd, welchem in einigen Fällen Ammoniak zugefügt wird, empfohlen: Aldehyd, Zuckersäure, Pyromekonsäure, in Weingeist gelöstes

Zimmet-, Nelken- oder Piment-Oel (langsamer wirken in Weingeist gelöstes Terpenthinöl, Lorbeeröl und Guajakharz), Krümelzucker, der schon bei Mittelwärme, gemeiner Zucker, der beim Erwärmen, und arabisch Gummi, Stärkmehl, Salicin und Phlorizin, die erst bei langem Kochen wirken. vgl. STENHOUSE (*Phil. Mag. J.* 26, 175; auch *Ann. Pharm.* 54, 102; auch *J. pr. Chem.* 35, 143).

In wenigen organischen Schwefelverbindungen wird unter Bildung von Schwefelsilber der Schwefel durch den Sauerstoff des Silberoxyds substituirt. So verwandelt sich Knoblauchöl, C^6H^5S, in Allyloxyd, C^6H^5O.

Ameisensäure reducirt in der Wärme aus *Quecksilber*oxyd, so wie aus salpetersaurem Quecksilber-Oxydul oder -Oxyd das Metall, und fällt aus der Aetzsublimatlösung Kalomel; auch oxalsaures Ammoniak reducirt Sublimat zu Kalomel; Gallussäure scheidet aus dem Oxyd und dem salpetersauren Oxydul das Metall ab; frischgefälltes Oxyd zerfällt mit Weingeist zu Metall und zu Essigsäure; flüchtige Oele scheiden unter Verharzung aus salpetersaurem Oxydul das Metall, aus Sublimat Kalomel ab; eine Zuckerlösung verwandelt beim Kochen das Oxyd in Oxydul, das essigsaure Oxyd in essigsaures Oxydul und den Sublimat in Kalomel, und fällt aus salpetersaurem Oxydul das Metall.

Eine wässrige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugleich bewirkt eine Röthung vieler stickstoffreicher Substanzen, welche durch eines dieser Salze allein nicht erhalten wird. Thierleim, Parenchym der Knochen, serose Häute, Schleimhäute, fibrose Häute, flüssiges und getrocknetes Albumin, Hirnsubstanz, Fibrin, Casein (und daher auch Milch), Emulsin (und daher auch Mandeln), Kleber (und daher auch Mehl), Thierschleim, Horn, Nägel, Wolle und Seide, mit der Oxyd-Oxydullösung befeuchtet oder gemischt, zeigen in 10 Secunden eine schwache, allmälig zunehmende Röthung, die bei 40 bis 60° bis zu Kermesin und Amaranth steigt. Man kann durch diese Färbung die Gegenwart dieser Substanzen in andern, z. B. die des Klebers in Weizenstärkmehl wahrnehmen. [Schon längst kannte man die, am Lichte in Schwarz übergehende, Purpurfärbung der Finger durch salpetersaure Quecksilberlösung.] — Chinin, Cinchonin, Pikromel und Harnsäure, so wie auch das stickstofffreie Gallenfett, färben sich mit der Oxydoxydullösung gelb. Morphin und Narkotin färben sich erst gelb, dann braun. — Die stickstofffreien Stoffe (mit Ausnahme des Gallenfetts), so wie auch das stickstoffhaltige Blasenoxyd, Allantoin, Osmazom und der Harnstoff, zeigen keine Färbung. LASSAIGNE u. LEBAILLIF (*Ann. Chim. Phys.* 45, 435; auch *J. Chim. méd.* 7, 102).

Das *Kupferoxyd* wird aus seinen Salzen vorzüglich durch Zuckerarten theils zu Oxydul, theils zu Metall reducirt. vgl. auch (III, 383, unten).

Viele organische Verbindungen reduciren die wässrigen *Eisen*oxydsalze zu Eisenoxydulsalzen.

Weingeist, Terpenthinöl, Zucker, Gummi und Papier bewirken diese Reduction nur beim Sieden, und nur unvollständig. Gras, Heu, Sägmehl und Holzstücke bewirken sie schon in der Kälte, in ungefähr 3 Tagen vollständig. Torf und Kohle bewirken sie bei Mittelwärme schon in 24 Stunden, beim Kochen in 1 bis 2 Stunden. STENHOUSE (*Phil. Mag. J.* 25, 199; auch *Ann. Pharm.* 51, 284).

Einige Schwefel-haltende Verbindungen, wie das Knoblauchöl und Senföl, werden durch *Blei*oxyd unter Bildung von Schwefelblei in Sauerstoff-haltende Verbindungen verwandelt.

16. Zersetzungen durch fixe Alkalien.

Die Alkalien wirken vorzüglich durch ihre prädisponirende Affinität zu den Säuren; sie veranlassen hierdurch nicht saure Verbindungen, sich in saure zu verwandeln, und veranlassen schwächere organische Säuren, in stärkere überzugehen. Wirkt hierbei eine

stärkere Hitze ein, so veranlassen sie die Bildung von Kohlensäure und solchen organischen Säuren, welche in Verbindung mit Alkali die Hitze eher aushalten. Auf Hydrocarbone, wohl sofern sie keinen Sauerstoff halten, wirken die Alkalien selbst in der Hitze nicht oder nur schwach ein.

A. Die Alkalien disponiren die organischen Verbindungen zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, wodurch organische Säuren, Kohlensäure und andere Producte erzeugt werden. So zersetzen sich viele für sich luftbeständige Verbindungen an der Luft bei Gegenwart eines Alkalis.

Weingeist, worin Kali gelöst ist, bildet an der Luft, neben einer braunen harzartigen Materie, Essigsäure und Ameisensäure. — Gallussäure, Pyrogallussäure oder Ellagsäure, in wässrigen Alkalien gelöst, zeigen an der Luft verschiedene Färbungen, bis sie in eine der Huminsäure ähnliche Substanz verwandelt sind. — Manche brenzliche Oele bräunen sich schnell an der Luft bei Zusatz von Kali. — Hämatoxylin, Farbstoff des Fernambuks, der Veilchen, des gehechelten Hanfes, der Galle und des Bluts, so wie Eiweissstoff, welche sich in wässriger Lösung lange an der Luft halten würden, werden bei Zusatz von Kali schnell zerstört. CHEVREUL (*Mém. du Mus.* 1825, 367; auch *Pogg.* 17, 176).

B. Bei abgehaltener Luft bewirken die fixen Alkalien folgende Zersetzungen, bei welchen häufig das ihnen beigemischte Wasser mitwirkt.

a. Zersetzungen ohne Spaltung der organischen Verbindung.

α. Eine neutrale Verbindung verwandelt sich unter Verlust von Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Atomen in eine Säure.

Wässriger Krümelzucker, $C^{24}H^{24}O^{24}$ (oder $C^{12}H^{12}O^{12}$), in welchem Kalkhydrat gelöst wurde, einige Wochen bei abgehaltener Luft hingestellt, verwandelt sich in *Acide kalisaccharique*, $C^{24}H^{16}O^{16}$ (oder $C^{12}H^{8}O^{8}$); diese geht beim Erhitzen der Flüssigkeit in eine braune Säure über $= C^{24}H^{8}O^{8}$ (oder $C^{12}H^{4}O^{4}$). PELIGOT. — [Nach der Kerntheorie ist hier anzunehmen, dass zugleich Sauerstoff im Kern ausserhalb des Kerns tritt.]

β. Sie geht durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff in eine Säure über.

Isatin, $C^{16}H^{5}NO^{4}$, wird beim Kochen mit wässrigem Kali zu Isatinsäure, $C^{16}H^{7}NO^{6}$. Gemeiner Campher, $C^{20}H^{16}O^{2}$, in Dampfgestalt unter verstärktem Druck in einer zugeschmolzenen Röhre durch ein auf 400° erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk geleitet, erzeugt campholsaures Kali, $C^{20}H^{17}KO^{4}$ (Campholsäure für sich $= C^{20}H^{18}O^{4}$). — Benzoyl, $C^{28}H^{10}O^{4}$, mit weingeistigem Kali gekocht, bildet Benzoylsäure, $C^{28}H^{12}O^{6}$, die an das Kali tritt. — Anemonin, $C^{30}H^{12}O^{12}$, wird beim Kochen mit wässrigem Kali zu Anemonsäure, $C^{30}H^{14}O^{14}$, und Cumarin, $C^{18}H^{6}O^{4}$, zu Cumarinsäure, $C^{18}H^{8}O^{6}$.

γ. Sie wird zur Säure unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff des Alkalihydrats und unter Entwicklung von 2 At. Wasserstoff.

Zur Bewirkung dieser Umwandlung wird theils schmelzendes Kalihydrat angewendet, in welches man die organische Verbindung allmälig einträgt; theils Kalk-Kali oder Kalk-Natron (d. h. ein inniges Gemenge zu gleichen Theilen von gebranntem Kalk und, durch Rothglühen von überschüssigem Wasser befreitem, Kalihydrat oder Natronhydrat), welches mit der zu zersetzenden flüssigen Verbindung befeuchtet und gelinde erhitzt wird. — Es gehen hierbei mehrere Aldehyde (Aldide) in die einbasische Säure derselben Reihe über. Bittermandelöl erzeugt mit schmelzendem Kalihydrat unter Entwicklung von 2 At. Wasserstoff benzoesaures Kali: $C^{14}H^{6}O^{2} + KO,HO = C^{14}H^{5}KO^{4} + 2H$. — Zimmetöl liefert zimmetsaures Kali: $C^{18}H^{8}O^{2} + KO,HO = C^{18}H^{7}KO^{4} + 2H$. — Salycylige Säure liefert salicylsaures Kali: $C^{14}H^{6}O^{4}$

$+ KO,HO = C^{14}H^5KO^6 + 2H$. — Cuminol liefert cuminsaures Kali: $C^{20}H^{12}O^2 + KO,HO = C^{20}H^{11}KO^4 + 2H$. (Setzt man in diesen Formeln der Kalisalze an die Stelle des K 1 H mehr, so erhält man die Formel der Säure für sich.)

δ. Sie wird zur Säure ebenfalls durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff, aber unter Entwicklung von 4 At. Wasserstoff, von welchen 2 At. ihrer eignen Substanz angehören.

So verhalten sich die Alkohole, bei welchen man, wie bei den Aldiden verfährt. — Holzgeist, $C^2H^4O^2$, bildet mit Kalihydrat, KO,HO: ameisensaures Kali, C^2HKO^4, unter Entwicklung von 4 H. — Eben so gibt Weingeist essigsaures Kali: $C^4H^6O^2 + KO,HO = C^4H^3KO^4 + 4H$. — Fuselöl gibt baldriansaures Kali: $C^{10}H^{12}O^2 + KO,HO = C^{10}H^9KO^4 + 4H$. — Saligenin gibt salicylsaures Kali: $C^{14}H^8O^4 + KO,HO = C^{14}H^5KO^6 + 4H$. — Aethal gibt äthalsaures Kali: $C^{32}H^{34}O^2 + KO,HO = C^{32}H^{31}KO^4 + 4H$. vgl. Dumas u. Stas (*Ann. Chim. Phys.* 73, 113). — Noch anders bei Holzäther. s. diesen.

b. Zersetzungen mit Spaltung der organischen Verbindung.

α. Bildung einer sauren Verbindung, die an das Alkali tritt, und einer nicht sauren.

Das Chloral zerfällt mit wässrigem Kali in ameisensaures Kali und Chloroform: $C^4HCl^3O^2 + HO + KO = C^2HKO^4 + C^2HCl^3$.

β. Bildung von 2 organischen Säuren aus einer neutralen oder sauren organischen Verbindung.

Einige organische Säuren, die eine grössere Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten, zerfallen beim Schmelzen mit der ungefähr 4fachen Menge von Kalihydrat bei ungefähr 200° ohne alle Schwärzung in 2 Säuren von geringerer Zahl der Kohlenstoffatome. Diese 2 Säuren sind nach der bisherigen Erfahrung immer Oxalsäure und Essigsäure, vielleicht weil ihre Verbindungen mit fixen Alkalien vorzugsweise eine starke Hitze ohne Zersetzung aushalten. Hierbei reichen die Atome der alten Säure bald hin, die 2 neuen Säuren zu bilden, bald muss noch Sauerstoff des im Kalihydrat enthaltenen Wassers hinzutreten, während sich dessen Wasserstoff entwickelt, bald treten Wasserstoff und Sauerstoff des Wassers zu gleichen Atomen zugleich hinzu. — Tartersäure (Weinsäure) zerfällt hierbei in 1 At. Essigsäure und 1 Oxalsäure: $C^8H^6O^{12} = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8$; Schleimsäure in 2 Essigsäure und 1 Oxalsäure: $C^{12}H^{10}O^{16} = C^8H^8O^8 + C^4H^2O^8$. — Aepfelsäure liefert unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff 1 At. Essigsäure und 1 Oxalsäure: $C^8H^6O^{10} + O^2 = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8$. — Citronsäure gibt unter Aufnahme von H^2O^2 2 At. Essigsäure und 1 Oxalsäure: $C^{12}H^8O^{14} + H^2O^2 = C^8H^8O^8 + C^4H^2O^8$. — Bernsteinsäure zerfällt unter Aufnahme von O^4 in 1 At. Essigsäure und 1 Oxalsäure: $C^8H^6O^8 + O^4 = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8$.

Auch mehrere nicht saure Verbindungen liefern beim Erhitzen mit der 4- bis 5-fachen Menge Kalihydrat und wenig Wasser lange nicht bis zum Glühen unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung, und daher starkem Aufblähen ohne alle Schwärzung einen vorzüglich aus oxalsaurem Kali bestehenden Rückstand.

So gemeiner Zucker, Milchzucker, arabisch Gummi, Stärkmehl. Baumwolle, Sägspäne; auch Seide, Leim und Harnsäure, welche ausser Wasserstoffgas auch Ammoniak entwickeln und neben oxalsaurem Kali auch kohlensaures Kali und Cyankalium lassen. Natronhydrat wirkt wie Kali; kohlensaures Kali erzeugt mit Weinsäure, und Kalkhydrat erzeugt mit Stärkmehl keine Oxalsäure. Bei fortgesetzter steigender Erhitzung geht das in allen diesen Fällen erzeugte oxalsaure Kali in kohlensaures über. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 41, 389; auch *Pogg.* 17, 171. — *J. Chim. méd.* 6, 20; auch *Pogg.* 17, 528). — Auch *Semen Lycopodii* und Indig liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat etwas Essigsäure, aber keine Oxalsäure. Muspratt (*Ann. Pharm.* 51, 271 u. 280).

Da sich Zucker, Gummi, Stärkmehl und Holzfaser als x . $C^4H^4O^4$ betrachten lassen (was bei einigen dieser Verbindungen an H und O fehlt, wird vom Wasser des Kalihydrats geliefert), so erklärt sich die Bildung der Oxalsäure leicht aus der Annahme, dass unter Entwicklung von xH^6 noch xO^4 des Wassers hinzutreten, so dass x . $C^4H^2O^8$ entsteht. Noch leichter ist die Bildung der Essigsäure, $C^4H^4O^4$, zu erklären; es brauchen z. B. zum Rohrzucker, $C^{24}H^{22}O^{22}$, nur noch 2 HO hinzuzutreten, um 6 . $C^4H^4O^4$ zu liefern.

Wenn das Kalihydrat in kleiner Menge auf Zucker u. s. w. einwirkt, so bildet sich neben der Oxalsäure und Essigsäure auch Huminsäure.

Trägt man 1 Th. Rohrzucker in die kochende concentrirte Lösung von 3 Kalihydrat, so bilden sich unter starker Wasserstoffgasentwicklung Verbindungen des Kalis mit Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure und Metacetonsäure, $C^6H^6O^4$. Hier wirkt, wegen Gegenwart von mehr Wasser, eine schwächere Hitze ein. Vielleicht entstehen ursprünglich bloss Kohlensäure, Essigsäure und Metacetonsäure: $C^{24}H^{22}O^{22} + 4\,O = 2\,HO + 4\,CO^2 + 2\,.\,C^4H^4O^4 + 2\,.\,C^6H^6O^4$. Aber durch stellenweise stärkere Einwirkung der Hitze werden auch Ameisensäure und Oxalsäure erzeugt.

γ. Zwei Atome einer Säure gehen unter Verlust von 2 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure in eine sich verflüchtigende neutrale Verbindung (Aceton im weiteren Sinne oder Keton) über.

Viele Verbindungen einer 1-basischen Säure mit einem fixen Alkali zu gleichen Atomen zerfallen bei der trocknen Destillation in zurückbleibendes kohlensaures Alkali und in übergehendes Keton. So liefern 2 At. Essigsäure mit 2 At. Baryt nach völligem Austrocknen, unter Entwicklung von 2 At. Wasser, 2 At. trocknen essigsauren Baryt: $2\,C^4H^4O^4 + 2\,BaO = 2\,C^4H^3BaO^4 + 2\,HO$; und diese 2 At. Barytsalz zerfallen noch unter der Glühhitze in 2 At. kohlensauren Baryt und 1 At. Aceton: $2C^4H^3BaO^4 = 2(BaO,CO^2) + C^6H^6O^2$. Eben so bei den übrigen Ketonarten, wie folgende Uebersicht zeigt:

2 Atome:		C	H	O				C	H	O	Ketone.
Essigsäure	=	8	8	8	— $2CO^2$	— 2HO	=	6	6	2	Aceton
Metacetsäure	=	12	12	8	„	„	=	10	10	2	Metaceton
Buttersäure	=	16	16	8	„	„	=	14	14	2	Butyron
Baldriansäure	=	20	20	8	„	„	=	18	18	2	Valeron
Benzoesäure	=	28	12	8	„	„	=	26	10	2	Benzon
Campholsäure	=	40	36	8	„	„	=	38	34	2	Campholon
Margarinsäure	=	68	68	8	„	„	=	66	66	2	Margaron

δ. Ein Atom einer Säure zerfällt bei starkem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von trocknem fixen Alkali in 2 At. Kohlensäure und entweder in Wasserstoff, oder in eine sich verflüchtigende neutrale organische Verbindung. — Es eignen sich hierzu am besten Baryt und Kalk, die leichter wasserfrei darzustellen sind.

So verwandeln sich unter Verlust von $2CO^2$:

		C	H	O			C	H
Ameisensäure	=	2	2	4	in Wasserstoffgas	=		2
Essigsäure	=	4	4	4	in Sumpfgas	=	2	4
Benzoesäure	=	14	6	4	in Benzol	=	12	6
Zimmtsäure	=	18	8	4	in Cinnamen	=	16	8
Cuminsäure	=	20	12	4	in Cumen	=	18	12
Anthranilsäure	=	$C^{14}H^7NO^4$			in Anilin	=	$C^{12}H^7N$	
Nitrobenzoesäure	=	$C^{14}H^5NO^8$			in Nitrobenzol	=	$C^{12}H^5NO^4 = C^{12}H^5X$.	

Es entsteht hierbei jedesmal ein Hydrocarbon, welches C^2 weniger enthält, und daher eine Stufe niedriger steht, als die angewendete Säure. So liefert die zur Reihe des Aethens, C^4H^4, gehörende Essigsäure das zur Reihe des Palens, C^2H^2, gehörende Sumpfgas, u. s. w. Nur die Ameisensäure, weil sie auf der niedrigsten Stufe steht, und nur 2 C hält, die völlig für die Bildung von 2 CO^2 verbraucht werden, kann keinen Kohlenwasserstoff mehr liefern, sondern bloss 2 H für sich.

Auch das mit der Anthranilsäure isomere Nitrotoluid, $C^{14}H^7X = C^{14}H^7NO^4$, in Dampfgestalt durch glühenden Kalk geleitet, zerfällt in $2CO^2$ und Anilin, $C^{12}H^7N$. Aber das ebenfalls mit der Anthranilsäure metamere Salicyl-Amid, $C^{14}H^5AdO^2,O^2$, liefert hierbei nur sehr wenig Anilin, sondern vorzüglich Ammoniak und phänige Säure, $C^{12}H^6,O^2$. MUSPRATT u. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 53, 222).

Wie bei der Zersetzung der Anthranilsäure durch fixe Alkalien ein sauerstofffreies Alkaloid, das Anilin übergeht, so liefern das Chinin, Cinchonin und Strychnin ein anderes, nämlich das Chinolin; aber hier kommt der Unterschied vor, dass, statt eines trocknen Alkalis, Kalihydrat nöthig ist, dessen Wasser noch Sauerstoff für die Kohlensäure zu liefern hat, und dass sich dabei ausser dem Wasserstoff dieses Wassers auch noch Wasserstoff aus dem Chinin u. s. w. selbst entwickelt.

Einbasische Säuren, welche 6 At. Sauerstoff halten [2 im Kern, 4 ausserhalb], liefern bei der Destillation mit trocknen fixen Alkalien ebenfalls bloss 2 (und nicht 3) At. Kohlensäure, indem die übrigen 2 At. Sauerstoff in der sich verflüchtigenden neuen Verbindung bleiben. — Salicylsäure, $C^{14}H^6O^2,O^4$, mit überschüssigem Baryt destillirt, liefert phänige Säure, $C^{12}H^6,O^2$; — Anissäure, $C^{16}H^8O^2,O^4$, liefert Anisol, $C^{14}H^8,O^2$. Sogar die mit der Anissäure metamere Salicyl-Holz-Naphtha, $C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$, liefert dasselbe Anisol.

Eine ähnliche, bloss auf Kohlensäurebildung beruhende, Zersetzung erfolgt in seltenen Fällen auf nassem Wege. — Lecanorin, $C^{18}H^8O^8$, verwandelt sich beim Kochen mit Barytwasser unter Fällung von $2(BaO,CO^2)$ in Orcin, $C^{16}H^8O^4$.

Besonderes Verhalten Stickstoff- oder Chlor-haltender Verbindungen gegen Alkalien.

a. Alle *stickstoffhaltende organische Verbindungen*, auf eine ihrer Natur angemessene Weise mit überschüssigen wasserhaltigen fixen Alkalien behandelt, entwickeln allen ihren Stickstoff in Gestalt von Ammoniak.

Verbindungen, welche den Stickstoff in Gestalt von Amid halten, bedürfen einer schwachen Erhitzung mit wässrigem Kali, um allen Stickstoff in Gestalt von Ammoniak zu verlieren. So viel At. Stickstoff sie enthalten, eben so viel Atome Ammoniak werden entwickelt unter Hinzutreten einer doppelt so grossen Zahl von Wasseratomen, und in Verbindung mit dem Kali bleibt eine Säure zurück, welche dieselbe Zusammensetzung, wie die Amidverbindung hat, nur dass an die Stelle von 1 oder 2 NH 1 oder 2 O^2 getreten sind, und welche Säure eben so viele Atome Kali sättigt, als Atome Ammoniak entwickelt wurden.

So gibt Oxaminsäure, $C^4H^3NO^6$, mit überschüssigem wässrigen Kali, unter Zersetzung von 2 HO, $C^4H^2O^8$ (Oxalsäure) und NH^3 (oder, da nicht freie Oxalsäure, sondern ihr Kalisalz entsteht, eigentlich: $C^4H^3NO^6 + HO + KO = C^4HKO^8 + NH^3$). — Das Oxamid, $C^4H^4N^2O^4$, zerfällt unter Zersetzung von 4HO in $C^4H^2O^8$ und $2NH^3$ (oder $C^4H^4N^2O^4 + 2HO + 2KO = C^4K^2O^8 + 2NH^3$).

Andere Verbindungen, die den Stickstoff nicht als Amid halten, entwickeln beim Kochen mit wässrigem Kali entweder gar kein Ammoniak, wie Indig und Leimsüss, oder nur langsam und in kleiner Menge, so dass nach mehrstündigem Kochen noch ein Stickstoffhaltender Rückstand bleibt, wie Thierleim, Albumin, Fibrin.

Aber alle organische Verbindungen, in welcher Menge und in welchem Zustande sie auch den Stickstoff enthalten mögen, entwickeln diesen vollständig in Gestalt von Ammoniak, wenn sie mit einem hinreichenden Ueberschusse von Kalkkalihydrat oder Kalknatronhydrat bis zum Glühen erhitzt werden. Berzelius (*J. pr. Chem.* 23, 231). Varrentrapp u. Will (*Ann. Pharm.* 39, 265).

Der Sauerstoff des Wassers im Kalihydrat verbrennt hierbei den Kohlenstoff, der nicht in Verbindung mit Wasserstoff entweicht, noch vollends zu Kohlensäure; der Wasserstoff des Hydratwassers bildet mit dem Stickstoff Ammoniak, wenn die Verbindung, z. B. Cyan, Mellon, Harnsäure, nicht schon genug Wasserstoff enthalten sollte. Der übrige Wasserstoff entwickelt sich als Wasserstoffgas, Sumpfgas, ölerzeugendes Gas und in Gestalt von öligen und campherartigen Kohlenwasserstoffen, wie Benzin und Naphthalin. Im Anfang des Erhitzens kann auch Cyankalium und cyansaures Kali entstehen; diese werden aber bei hinreichendem Ueberschuss von Kalihydrat in der Glühhitze völlig in Ammoniak und Kohlensäure umgewandelt. Varrentrapp u. Will.

Es lässt sich auch aus einem salpetersauren Salze durch Glühen mit Kalkkalihydrat Ammoniak erhalten, wenn man dem Gemenge eine stickstofffreie organische Materie zufügt; aber erst bei grossem Ueberschuss derselben würde sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak entweichen. Denn 1 Th. Salpeter liefert mit 2 Zucker bloss 0,23 des Ammoniaks, welches gebildet werden müsste, wenn aller Stickstoff der Salpetersäure darin überginge; mit 10 Zucker 0,43 und mit 40 Zucker 0,79, also noch nicht ganz $^4/_5$. Varrentrapp u. Will.

Auf diese Ueberführung sämmtlichen Stickstoffs organischer Verbindungen in Ammoniak gründet sich das von diesen beiden Chemikern zuerst ausgeführte Verfahren, den Stickstoffgehalt zu bestimmen. Nachträglich zeigte Will (*Ann. Pharm.* 45, 95), dass beim Glühen stickstofffreier organischer Verbindungen mit reinem Kalinatronhydrat kein Ammoniak gebildet wird, gegen die Angabe von Reiset (I, 829), welcher zu seinem Versuche, wie er später bemerkte, ein Natron angewendet hatte, welches salpetersaures Natron hielt.

Viele Stickstoff-haltende Materien, mit trocknem ätzenden oder kohlensauren fixen Alkali geglüht, erzeugen im Rückstande ein Cyanmetall. Die Kohle reducirt hierbei das Alkali zu Metall, welches dann 2 andere At. des Kohlenstoffs nebst 1 At. Stickstoff als Cyan aufnimmt. Das Cyanmetall entsteht auch bei Anwendung von Kalihydrat; ist dieses jedoch überschüssig, so wird durch dessen Wasser der Kohlenstoff des Cyans bei weiterem Glühen zu Kohlensäure oxydirt, und der Stickstoff als Ammoniak entwickelt.

b. Organische Verbindungen, welche Chlor halten, werden völlig unter Bildung von Chlormetall zersetzt, wenn man ihren Dampf durch eine mit Kalk gefüllte Röhre leitet. Aber beim Kochen mit wässrigen Alkalien bleiben einige, wie $C^{12}H^3Cl^3$, unzersetzt, andere, wie $C^{12}H^6Cl^6$, verlieren einen Theil des Chlors, andere, wie C^4H^5Cl, sämmtliches.

Entweder wird durch das Alkali neben dem Chlor auch Wasserstoff zu gleicher Atomzahl, also Salzsäure entzogen, so dass Chlormetall und Wasser entsteht. — $C^{12}H^6Cl^6$ (Chlorbenzin) + 3KO = $C^{12}H^3Cl^3$ (Chlorbenzid) + 3KCl + 3HO. $C^4H^4Cl^2$ (Oel des ölbildenden Gases) + KO = C^4H^3Cl (Chloracetyl) + KCl.

Oder das entzogene Chlor wird durch den O des Alkalis substituirt, und es treten ausserdem noch H und O des vorhandenen Wassers in die Verbindung. — So die Umwandlung der Salznaphtha

durch Kali in Weingeist und Chlorkalium: $C^4H^5Cl + KO + HO = C^4H^6O^2 + KCl$.

Oder an die Stelle des entzogenen Chlors tritt eine gleiche Atomzahl Sauerstoff des Alkalis und dann noch 1 At. Alkali. — Chlorbenzoyl gibt mit Kali benzoesaures Kali und Chlorkalium. $C^{14}H^5ClO^2 + 2KO = C^{14}H^5KO^4 + KCl$. Chloroform mit wässrigem Kali in einem zugeschmolzenen Rohr über 100° erhitzt, gibt ameisensaures Kali und Chlorkalium: $C^2HCl^3 + 4KO = C^2HKO^4 + 3KCl$.

Aehnliche Verhältnisse zeigen die Brom- und Jod-Verbindungen gegen fixe Alkalien.

Viele *gepaarte Verbindungen* werden durch wässrige Alkalien in einen sauren Bestandtheil, der sich mit ihnen verbindet, und in einen sich ausscheidenden nicht sauren zersetzt. So die Naphthaarten, Fette u. s. w.

17. Zersetzungen durch Ammoniak.

Viele saure und nicht saure organische Verbindungen, mit Ammoniak unter gewissen Umständen behandelt, bilden damit unter Ausscheidung von Wasser (oder, wenn die organische Verbindung Chlor oder Brom hält, von Hydrochlor oder Hydrobrom) eigenthümliche Stickstoffverbindungen, die dem grössten Theile nach als *Amidverbindungen, Amides*, bezeichnet werden. — In einigen Fällen reicht es hin, die organische Verbindung mit Ammoniakgas, oder wässrigem oder weingeistigem Ammoniak einige Zeit in Berührung zu lassen. (Bittermandelöl, Chlorbenzoyl, Furfurol.) — In andern erhitzt man stark das neutrale oder saure Ammoniaksalz einer organischen Säure. — In noch andern wird die Säure, auf welche das Ammoniakgas oder seine Lösung in absolutem Weingeist wirken soll, in ein Anhydrid verwandelt, welches dann beim Einwirken des Ammoniaks entweder kein Wasser ausscheidet, wie Lactid, oder eine geringere Atomzahl, wie Bernsteinanhydrid. — Oder man bringt die Aetherverbindung (Ester), welche eine Säure mit Weingeist oder Holzgeist gebildet hat, mit Ammoniak zusammen; unter Regeneration des Weingeists entsteht eine Amidverbindung — So liefert Oxal-Naphtha (Oxal-Vinester) das Oxamid: $2(C^4H^5O),C^4O^6 + 2NH^3 = 2C^4H^6O^2$ (Weingeist) $+ C^4H^4N^2O^4$ (Oxamid). — Bernstein-Naphtha (Succin-Vinester) liefert Succinamid: $2C^4H^5O,C^8H^4O^6 + 2NH^3 = 2C^4H^6O^2 + C^8H^8N^2O^4$.

Die auf eine dieser Weisen erzeugten Verbindungen sind theils sauer, *Amidsäuren*, theils neutral, theils basisch, und letztere bilden einen grossen Theil der künstlichen Alkaloide.

Je nach der Natur der organischen Verbindung und nach der Atomzahl von organischer Verbindung und Ammoniak, die auf einander einwirken, und von Wasser, welches dabei ausgeschieden wird, lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

a. 1 Atom eines Aldids (wenn man hierunter im Allgemeinen die Körper verstehen will, welche sich als eine Verbindung eines Stamm- oder abgeleiteten Kerns mit 2 At. O betrachten lassen) nimmt 1 At. Ammoniak auf, und bildet unter Ausscheidung von 2 At. Wasser entweder einen Stickstoffkern (der N als solchen hält)

+ 2 H ausserhalb, oder einen Amidkern (d. h. einen Kern, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Amid = NH^2 substituirt betrachtet werden kann). Es werden hierbei 2 O durch NH ersetzt.

So gehen über: Phänige Säure in Anilin: $C^{12}H^6,O^2 + NH^3 - 2HO = C^{12}H^7N = C^{12}H^5N,H^2$ ($= C^{12}H^5Ad$). — Benzil in Imabenzil: $C^{28}H^{10}O^4$ ($= C^{28}H^{10}O^2,O^2$) $+ NH^3 - 2HO = C^{28}H^{11}NO^2$ ($= C^{28}H^9AdO^2$). — Isatin in Imesatin: $C^{16}H^5NO^4$ ($= C^{16}H^5NO^2,O^2$) $+ NH^3 - 2HO = C^{16}H^6N^2O^2$ ($= C^{16}H^4AdNO^2$). — (Die eingeklammerten Formeln sind nach LAURENT's Ansicht geschrieben; links vom Komma der Kern, rechts die Hüllenatome.)

b. 1 At. einer 1-basischen Säure (4 At. Sauerstoff ausserhalb des Kerns haltend) nimmt ebenfalls 1 At. Ammoniak auf, scheidet 2 At. Wasser aus, und geht dadurch in die Verbindung eines Amidkerns mit 2 At. Sauerstoff (in ein Amid-Aldid) über. Auch hier werden 2 O durch NH ersetzt.

Chloressigsäure (bei Behandlung von Chloressig-Naphtha mit Ammoniak) wird zu Chloracetamid: $C^4HCl^3,O^4 + NH^3 - 2HO = C^4H^2Cl^3NO^2$ ($= C^4AdCl^3,O^2$). — Milchsäure (als Lactid angewendet) zu Lactamid: $C^6H^6O^6$ ($= C^6H^6O^2,O^4$) $+ NH^3 - 2HO = C^6H^7NO^4$ ($= C^6H^5AdO^2,O^2$). — Buttersäure (beim Behandeln der Butternaphtha [Butter-Vinester] mit Ammoniak) zu Butyramid: $C^8H^8,O^4 + NH^3 - 2HO = C^8H^9NO^2$ ($= C^8H^7Ad,O^2$). — Salicylsäure zu Salicylamid (beim Erhitzen des salicylsauren Ammoniaks): $C^{14}H^6O^6$ ($= C^{14}H^6O^2,O^4$) $+ NH^3 - 2HO = C^{14}H^7NO^4$ ($= C^{14}H^5AdO^2,O^2$). — Indigsäure zu Anilamid (beim Behandeln der indigsauren Holznaphtha [Indig-Formester] mit Ammoniak): $C^{14}H^5NO^{10}$ ($= C^{14}H^5XO^2,O^4$) $+ NH^3 - 2HO = C^{14}H^6N^2O^8$ ($= C^{14}H^4AdXO^2,O^2$). — Chloranilam zu Chloranilamid: $C^{12}H^3Cl^2NO^6$ ($= C^{12}HAdCl^2O^2,O^4$) $+ NH^3 - 2HO = C^{12}H^4Cl^2N^2O^4$ ($= C^{12}Ad^2Cl^2O^2,O^2$).

c. 1 At. einer 2-basischen Säure (6 At. Sauerstoff ausser dem Kern haltend) gibt mit 2 At. Ammoniak, unter Elimination von 4 At. Wasser, ein Amid-Aldid (d. h. eine Substanz, die man als die Verbindung eines Amidkerns mit 2 At. Sauerstoff betrachten kann). Es werden 4 O durch 2 NH ersetzt.

So geht unter gewissen Umständen über: Oxalsäure in Oxamid: $C^4H^2O^8$ ($= C^4H^2O^2,O^6$) $+ 2NH^3 - 4HO = C^4H^4N^2O^4$ ($= C^4Ad^2O^2,O^2$). — Fumarsäure in Fumaramid: $C^8H^4O^8$ ($= C^8H^4O^2,O^6$) $+ 2NH^3 - 4HO = C^8H^6N^2O^4$ ($= C^8H^2Ad^2O^2,O^2$). — Bernsteinsäure in Succinamid: $C^8H^6O^8$ ($= C^8H^6O^2,O^6$) $+ 2NH^3 - 4HO = C^8H^8N^2O^4$ ($= C^8H^4Ad^2O^2,O^2$). — Brenzschleimsäure in Pyromucamid: $C^{10}H^4,O^6 + 2NH^3 - 4HO = C^{10}H^6N^2O^2$ ($= C^{10}H^2Ad^2,O^2$). — Schleimsäure in Mucamid: $C^{12}H^{10}O^{16}$ ($= C^{12}H^{10}O^{10},O^6$) $+ 2NH^3 - 4HO = C^{12}H^{12}N^2O^{12}$ ($= C^{12}H^8Ad^2O^{10},O^2$). — Camphersäure in Camphoramid: $C^{20}H^{16}O^8$ ($= C^{20}H^{16}O^2,O^6$) $+ 2NH^3 - 4HO = C^{20}H^{18}N^2O^4$ ($= C^{20}H^{14}Ad^2O^2,O^2$).

d. 1 At. einer 2-basischen Säure gibt mit 1 At. Ammoniak unter Elimination von bloss 2 At. Wasser eine 1-basische Säure. Es werden 2 O durch NH ersetzt.

So gibt Oxalsäure die Oxaminsäure: $C^4H^2O^8$ ($= C^4H^2O^2,O^6$) $+ NH3 - 2HO = C^4H^3NO^6$ ($= C^4HAdO^2,O^4$).

e. 2 At. einer 1-basischen Säure bilden mit 1 At. Ammoniak unter Austritt von 4 At. Wasser ein Amid-Aldid, dessen Kern die doppelte Zahl der Kohlenstoffatome und der andern Kernatome hält, als der Kern der Säure. Es werden 4 O und 1 H bloss durch 1 N ersetzt.

So gehen 2 At. Benzoesäure in Benzimid über: $2(C^{14}H^6,O^4) + NH^3 - 4HO = C^{28}H^{11}NO^4$ ($= C^{28}H^9AdO^2,O^2$). — Eben so 2 At. Opiansäure in Opiammon: $2C^{20}H^{10}O^{10}$ ($= C^{20}H^{10}O^6,O^4$) $+ NH^3 - 4HO = C^{40}H^{19}NO^{16}$ ($= C^{40}H^{17}AdO^{14},O^2$)

f. 1 At. einer 2-basischen Säure gibt mit 1 At. Ammoniak

unter Ausscheidung von 4 At. Wasser einen Amidkern. Es werden 4 O und 1 H durch 1 N ersetzt.

Bernsteinsäure wird dadurch zu Bisuccinamid: $C^8H^6O^8$ (= $C^8H^6O^2,O^6$) + NH^3 — 4HO = $C^8H^5NO^4$ (= $C^8H^3AdO^4$). — Phthalsäure wird zu Phthalimid: $C^{16}H^6O^8$ (= $C^{16}H^6O^2,O^6$) + NH^3 — 4HO = $C^{16}H^5NO^4$ (= $C^{16}H^3AdO^4$). — Mellithsäure zu Paramid: $C^8H^2O^8$ (= $C^8H^2O^2,O^6$) + NH^3 — 4HO = C^8HNO^4. Hier fehlt es an 1 At. H für die Annahme, dass das Paramid Amid halte; dieser Umstand ist daher der Amidtheorie ungünstig.

g. 1 At. einer 1-basischen Säure gibt unter Aufnahme von 1 At. Ammoniak und Bildung von 4 At. Wasser eine Cyanverbindung.

Ameisensäure wird zu Blausäure: $C^2H^2O^4$ + NH^3 — 4HO = C^2NH.

h. 3 Atome eines Aldids gehen unter Aufnahme von 2 At. Ammoniak und Bildung von 6 At. Wasser in eine Substanz über, die sich betrachten lässt als eine Verbindung von 2 At. Stickstoff oder Wasserstoff mit einem Kern, welcher 3mal so gross ist, als der des ursprünglichen Aldids. Es werden hier 6 O durch 2 N ersetzt.

So wird Furfurol, $C^{10}H^4O^4$ (= $C^{10}H^4O^2,O^2$; also Kern = 10 : 6), zuerst zu Furfuramid, welches beim Kochen mit Wasser wieder in Ammoniak und Furfurol zerfällt, aber durch Kochen mit Kali sogleich in das mit dem Furfuramid isomere Furfurin (ein Alkaloid) umgewandelt wird: 3 . $C^{10}H^4O^4$ + $2NH^3$ — 6HO = $C^{30}H^{12}N^2O^6$ (Kern = 30 : 18). — Bittermandelöl liefert Benzhydramid, Hydrobenzamid, Amarin (Alkaloid) und andere isomere Verbindungen: 3($C^{14}H^6,O^2$) + $2NH^3$ — 6HO = $C^{42}H^{18}N^2$. — Zimmtöl liefert eben so das *Hydrure d'azocinnamyle:* 3($C^{18}H^8,O^2$) + $2NH^3$ — 6HO = $C^{54}H^{24}N^2$. — Salicylige Säure, $C^{14}H^6O^4$ (= $C^{14}H^6O^2,O^2$; Kern = 14 : 8), liefert Salicylimid: $3C^{14}H^6O^4$ + $2NH^3$ — 6HO = $C^{42}H^{18}O^6N^2$ (Kern = 42 : 24). — Eben so liefert Chlorsalicyl Chlorosamid: $3C^{14}H^5ClO^4$ (= $C^{14}H^5ClO^2,O^2$) + $2NH^3$ — 6HO = $C^{42}H^{15}Cl^3N^2O^6$ (= $C^{42}H^{15}Cl^3O^6,N^2$). — Hydranisyl, $C^{16}H^8O^4$ (= $C^{16}H^8O^2,O^2$; Kern = 16 : 10), liefert Anishydramid: 3 . $C^{16}H^8O^4$ + $2NH^3$ — 6HO = $C^{48}H^{24}O^6N^2$ (Kern = 48 : 30).

In allen diesen Fällen wird eine Verbindung erzeugt, welche 3mal so viel Kohlenstoffatome hält, als die ursprüngliche Verbindung, sofern 3 At. derselben durch 2 At. Stickstoff zusammengehalten werden. (Scheinbare Vermehrung der Kohlenstoffatome (IV, 39 bis 40). — Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 67, 242) schlägt vor, das Atomgewicht des Stickstoffs auf ⅓ zu reduciren (= $^{14}/_3$ dieses Handbuchs), um einfachere Verhältnisse zu erhalten; z. B. statt $C^{42}H^{18}N^2$: $C^{14}H^6N^2$.

i. 1 At. eines Aldids, dessen Kern Chlor hält, erzeugt mit 1 At. Ammoniak unter Ausscheidung von 1 At. Salzsäure 1 At. eines Aldids, dessen Kern Amid hält. Hier wird 1 Cl durch NH^2 ersetzt.

Chlorbenzoyl wird zu Benzamid: $C^{14}H^5Cl,O^2$ + NH^3 — HCl = $C^{14}H^7NO^2$ (= $C^{14}H^5Ad,O^2$).

Hiermit verwandt ist die Umwandlung der Chloroxycarbon-Naphtha in Urethan: $C^6H^5ClO^4$ + NH^3 — HCl = $C^6H^7NO^4$.

Die meisten der durch Ammoniak erzeugten Verbindungen lassen sich bei Gegenwart von Wasser wieder in Ammoniak und in die organische Substanz, aus welcher sie gebildet wurden, zurück verwandeln, indem wieder so viel Wasserstoff und Sauerstoff hinzutritt, wie bei ihrer Bildung in Gestalt von Wasser ausgeschieden wurde. Diese Umwandlung kann unter folgenden Umständen vor sich gehen:

1. Erhitzung mit Wasser. — Hierzu reicht öfters das Kochen mit Wasser bei gewöhnlichem Luftdruck hin. Oxaminsäure, Benzamid, Hydrobenzamid, Paramid, Phthalimid, Furfuramid. Häufiger und jedenfalls schnel-

ler gelingt es beim Einschmelzen mit Wasser in eine Glasröhre und Erhitzen auf 150 bis 220°. Oxamid, Euchronsäure, Lactamid, Mucamid, Opiammon.

2. Hinzufügen einer wässrigen Säure, deren Affinität zum Ammoniak, besonders beim Erwärmen, dessen Wiederherstellung begünstigt. — Oxamid, Bisuccinamid, Benzamid, Salicylamid, Furfuramid, Lactamid, Chloranilam. Bei Opiammon bewirkt nur Vitriolöl, schon in der Kälte, diese Umwandlung, nicht selbst heisse, verdünnte Schwefelsäure.

3. Hinzufügen stärkerer fixer Salzbasen, besonders des Kalis, falls die Amidverbindung aus Ammoniak und einer Säure gebildet war, vermöge der prädisponirenden Affinität des Kalis zur Säure; das Ammoniak wird hierbei in Freiheit gesetzt. — Kaltes wässriges Kali scheint bloss das Chloranilam zu zersetzen. Kochendes bewirkt die Umwandlung von Chloracetamid, Fumaramid, Bisuccinamid, Lactamid, Butyramid, Anilamid, Chloranilam, Chloranilamid, Benzimid, Benzamid, Salicylamid, Salicylimid, Phthalimid. — Benzimid wird nicht durch Kochen mit wässrigem Kali zersetzt, aber durch Erhitzen mit Kalihydrat, welches mit Weingeist befeuchtet wurde. Asparagin verliert beim Erhitzen mit Salzbasen und Wasser bloss die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak, und bleibt dann als Asparagsäure mit der Basis verbunden. — Opiammon, durch Erhitzen mit Wasser zersetzbar, widersteht der Wirkung des kochenden Kalis. — Furfuramid, welches beim Kochen mit Wasser oder bei der Behandlung mit Säuren in Ammoniak und Furfurol zerfällt, verwandelt sich in Berührung mit Kali in das mit dem Furfuramid isomere Furfurin, ein Alkaloid, welches der Zersetzung durch kochendes Kali widersteht.

Aber mehrere von den durch Ammoniak erzeugten Verbindungen lassen sich auf keine der genannten Weisen wieder in Ammoniak und die ursprüngliche Substanz zurück verwandeln. So Anilin, Benzilam, $C^{28}H^{9}N$, und Amarin.

Es sind vier Zustände denkbar, in welchen der Stickstoff des Ammoniaks in diese Verbindungen übergeht: Als Ammoniak, NH^3; als Amid, NH^2; als ein Doppelatom von LAURENT's Imid, nämlich als NH; oder als Stickstoff für sich. Im ersteren Falle rührte alles eliminirte Wasser vom Wasserstoff und Sauerstoff der ursprünglichen organischen Verbindung her, in den übrigen wäre es bald ganz, bald theilweise durch den Wasserstoff des Ammoniaks erzeugt.

Als Ammoniak kommt der Stickstoff schwerlich in diesen Verbindungen vor, das einzige Chloranilam etwa ausgenommen, da alle übrige mit *kaltem* wässrigen Kali kein Ammoniak entwickeln. — Ein einfaches Atom Imid in LAURENT's Sinne, $N^{1/2}H^{1/2}$, kann wenigstens nach den Atomgewichten dieses Handbuchs nicht darin angenommen werden, da halbe Atome unzulässig sind. Die Annahme eines Doppelatoms Imid, NH, würde die paare Atomzahl aufheben, und ist daher unwahrscheinlich. Wollte man z. B. Butyramid, $C^8H^9NO^2$, so betrachten, so erhielte man $C^8H^8ImO^2$, also 19 Atome; bei Paramid, $C^8HNO^4 = C^8ImO^4$, erhielte man 13, und so in allen übrigen Fällen. Doch bleibt in gewissen Verbindungen die Annahme von 2 NH zulässig.

So bleibt fast bloss noch die Wahl zwischen Stickstoff für sich und zwischen Amid übrig. Wahrscheinlich halten gewisse Verbindungen den Stickstoff in dieser, andere in jener Gestalt. Man darf vermuthen, dass diejenigen Verbindungen, welche sich wieder in Ammoniak und die ursprüngliche Verbindung zurückverwandeln las-

sen, Amid halten, und die übrigen Stickstoff als solchen, wie das Anilin, Imabenzil, Benzilam und Amarin.

In den unter *h* (IV, 125) aufgeführten Fällen werden 2 NH^3 aufgenommen, und 6 HO ausgeschieden. Man könnte hier am einfachsten annehmen, dass zur Bildung der 6 HO die 6 H des 2 NH^3 verbraucht würden, und die 2 N sich hier als solche in dem Producte befänden. Berücksichtigt man jedoch, dass das Furfurol mit Ammoniak zuerst Furfuramid erzeugt, welches durch Wasser und Säuren wieder in Ammoniak und Furfurol zerfällt, und dass es erst durch Berührung mit Kali in das isomere Furfurin verwandelt wird, dass ferner die meisten übrigen nach *h* (IV, 125) gebildeten Producte der Rückverwandlung fähig sind, so wäre es selbst hier möglich, dass die 2 N in der Verbindung anfangs als 2 NH^2 oder 2 NH vorkommen, dann aber unter gewissen Umständen, z. B. beim Uebergang des Furfuramids in Furfurin, sich der Verbindung mit H^2 entledigen. — So wäre vielleicht das Furfuramid = $C^{30}H^{10}(NH)^2O^6$ und das Furfurin $C^{30}H^{10}N^2O^6,H^2$ (Kern = 30 : 18). Eben so wäre das Benzhydramid vielleicht $C^{42}H^{16}(NH)^2$, und das damit isomere Amarin $C^{42}H^{16}N^2,H^2$ (Kern = 42 : 18).

Bei der Zersetzungsweise nach *i* (IV, 125) tritt wahrscheinlich 1 NH^3 1 H an 1 Cl ab, und es bleibt in der neuen Verbindung NH^2.

Bei den Zersetzungen nach *b* und *d* entstehen auf 1 NH^3 2 HO, und bei denen nach *c* auf 2 NH^3 4 HO. — Hier könnte man mit GERHARDT am einfachsten annehmen, dass, indem 1 NH^3 2 H zur Bildung von 2 HO, oder 2 NH^3 4 H zur Bildung von 4 HO hergeben, in der Verbindung 1 oder 2 NH bleiben müssen. Es ist aber auch möglich, dass 1 NH^3 hierbei bloss 1 H an 1 O der Verbindung abgibt und zu NH^2 wird, und dass das zweite HO sich bloss aus letzterer erzeugt. Dass diese Annahme nicht unwahrscheinlich ist, ergibt sich aus den unter *e*, *f* und *g* aufgeführten Fällen, in welchen aus 1 NH^3 4 HO erzeugt werden, man hier also genöthigt ist, eine Ausscheidung von wenigstens 1 HO aus der organischen Verbindung selbst anzunehmen. — Hält das nach *a* gebildete Anilin den Stickstoff als solchen, was das Wahrscheinlichere ist, so haben sich 2 H des NH^3 als 2 HO ausgeschieden, und das dritte H ist, vom N getrennt, in die Verbindung getreten.

Nach allem diesem ist die Annahme wahrscheinlich, dass die nach *b*, *c*, *d*, *e*, *f* durch Ammoniak erzeugten Verbindungen den Stickstoff des Ammoniaks in Gestalt von Amid, NH^2, enthalten, und also wirkliche Amidverbindungen sind; sie sind daher der Rückverwandlung fähig. Nur das Paramid, C^8HNO^4, macht eine Ausnahme, da es seiner Zusammensetzung nach kein NH^2 halten kann, und doch so leicht wieder in Ammoniak und Mellithsäure überzuführen ist. Hierüber sind weitere Aufklärungen abzuwarten.

Ferner scheint in den unter *h* beschriebenen Fällen eine Verbindung zu entstehen, welche 2 NH hält, aber bisweilen fähig ist, sich unter Austreten der 2 H aus dem Kern in eine Verbindung des Stickstoffs für sich umzuwandeln.

Nach diesem Allem scheint es, dass der Stickstoff in 3 bis 4

verschiedenen Zuständen in einer organischen Verbindung enthalten sein kann, nämlich als Stickstoff für sich = N; als Untersalpetersäure = NO^4; als Amid = NH^2; und vielleicht auch als Imid = NH.

18. Zersetzungen und Umwandlungen durch Hydrothion.

a. Das Hydrothion tritt an einige Verbindungen Wasserstoff ab unter Fällung des Schwefels. — Es verwandelt dadurch das Chinon, $C^{12}H^4O^4$, in Hydrochinon, $C^{12}H^6O^4$; das Isatin, $C^{16}H^5NO^4$, in Isatyd, $C^{16}H^6NO^4$.

b. Es entzieht dem in den Nitroverbindungen enthaltenen NO^4 die 4 At. Sauerstoff, und tritt an sie 2 At. Wasserstoff ab, unter Fällung des Schwefels, und verwandelt sie dadurch in Verbindungen, welche den Stickstoff für sich oder vielleicht als Amid enthalten. (IV, 67, unten.)

19. Zersetzungen durch Schwefelkalium.

Das Schwefelkalium zersetzt sich mit manchen organischen Chlorverbindungen durch doppelte Affinität in Chlorkalium und in eine organische Schwefelverbindung. — Salznaphtha (Chlor-Vinafer), C^4H^5Cl, bildet mit KS: KCl und Hydrothion-Naphtha (Schwefel-Vinafer), C^4H^5S; mit KS,HS bildet sie KCl und Mercaptan, $C^4H^6S^2$.

20. Zersetzungen durch Alkalimetalle.

Kalium und Natrium wirken auch beim Erhitzen nicht auf Verbindungen, die bloss Kohlenstoff und Wasserstoff halten. — Mit Verbindungen erhitzt, welche viel Sauerstoff halten, nehmen sie diesen unter Feuerentwicklung und Verkohlung auf, so dass ein Gemenge von kohlensaurem Alkali und Kohle bleibt. — Trockne Oxalsäure gibt dabei starkes, Weinsäure und Schleimsäure schwaches Feuer; bei Citronsäure tritt die Verkohlung ohne Feuerentwicklung ein.

Aus Sauerstoff-ärmeren flüssigen Verbindungen treibt das Kalium bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur unter Aufbrausen einen Theil des Wasserstoffs aus, dessen Stelle in der Verbindung einnehmend.

So wird Essigsäure, $C^4H^4O^4$, zu trocknem essigsauren Kali, $C^4H^3KO^4$, — wasserfreier Weingeist, $C^4H^6O^2$, zu der Verbindung $C^4H^6KO^2$, — und Cuminol, $C^{20}H^{12}O^2$, zu der Verbindung $C^{20}H^{11}KO^2$. Bei Wasserzusatz entsteht wieder die alte Verbindung, neben Kali. Aehnlich verhält sich das Kalium gegen andere alkoholartige Flüssigkeiten und gegen sauerstoffhaltende flüchtige Oele. — Die Zersetzung der Oxalnaphtha durch Kalium ist dagegen verwickelter.

Beim Erhitzen mit allen Stickstoff-haltigen Verbindungen bildet das Kalium Cyankalium.

Hierauf beruht die Entdeckung sehr kleiner Mengen von Stickstoff. Man bedeckt in einer engen Proberöhre Kalium mit wenigen Milligrammen der zu untersuchenden Materie, glüht, bis alles überschüssige Kalium verdampft ist, löst den Rückstand in Wasser, fällt die Lösung durch ein Eisenoxydul-Salz, und mischt mit überschüssiger Salzsäure, die, falls Cyankalium gebildet war, Berlinerblau un-

gelöst lässt. Auch stickstofffreie Materien geben in dem Falle Berlinerblau, wenn sie Salpetersäure oder salpetrige Säure halten. Kalihydrat oder kohlensaures Kali statt des Kaliums zeigen keine so kleine Mengen von Stickstoff an. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 19, 201; auch *J. pr. Chem.* 29, 148).

Mit dem in manchen organischen Verbindungen vorkommenden Chlor oder Brom bildet das Kalium häufig Chlor- oder Brom-Kalium; aber es kann hierbei zugleich ein anderer Theil des Kaliums in die Verbindung übergehen.

So bildet Salznaphtha mit Kalium ohne Gasentwicklung eine weisse Masse, die wohl als ein Gemenge von Chlorkalium und der neuen Kaliumverbindung zu betrachten ist: $C^4H^5Cl + 2K = C^4H^5K + KCl$.

In noch andern Fällen tritt an die Stelle der entzogenen Atome Chlor zu gleicher Zeit Kalium und Wasserstoff vom vorhandenen Wasser. Wässriges chloressigsaures Kali, mit Kaliumamalgam in Berührung, verwandelt sich in essigsaures Kali und Chlorkalium: $C^4Cl^3KO^4 + 6K + 3HO = C^4H^3KO^4 + 3KCl + 3KO$.

Auch den organischen Schwefelverbindungen entzieht das Kalium häufig den Schwefel.

21. Zersetzungen und Umwandlungen durch Wasser.

Das Wasser kann dadurch eine organische Verbindung umändern, dass aus ihm Wasserstoff und Sauerstoff zu gleicher Atomzahl in dieselbe übergeht.

a. Die Verbindung bleibt hierbei entweder unzersetzt, und wird nur reicher an Wasserstoff und Sauerstoff. — Lactid, $C^6H^4O^4$, geht langsam mit kaltem Wasser, schneller mit heissem, in Milchsäure, $C^6H^6O^6$, über. Eben so verhalten sich die Säure-Anhydride. s. Säuren. — Terpenthinöl, $C^{20}H^{16}$, bildet in Berührung mit Wasser unter gewissen Umständen Terpenthincampher, $C^{20}H^{20}O^4$. — Gemeiner Zucker, $C^{12}H^{11}O^{11}$ (oder $C^{24}H^{22}O^{22}$), geht mit Wasser bei 200° in Krümelzucker, $C^{12}H^{12}O^{12}$ (oder $C^{24}H^{24}O^{24}$), über.

b. Oder der aus dem Wasser hinzutretende Wasserstoff und Sauerstoff bewirkt ein Zerfallen der alten Verbindung in mehrere neue. — Oxamid, $C^4H^4N^2O^4$, zerfällt in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Wasser auf 224° erhitzt, unter Aufnahme von 4 HO in Oxalsäure, $C^4H^2O^8$, und in $2NH^3$; eben so zerfällt Oxaminsäure, $C^4H^3NO^6$, mit 2 At. Wasser schon bei 100° in saures oxalsaures Ammoniak; und eben so Asparagin bei 150° in Asparagsäure und Ammoniak.

V. *Eintheilung der organischen Verbindungen.*

Die Eintheilung, welche im vorliegenden Handbuch befolgt werden soll, *so weit es die jetzige Kenntniss der organischen Verbindungen gestattet*, beruht auf Folgendem:

Es wird mit LAURENT angenommen, dass die organischen Verbindungen theils Stammkerne sind, theils abgeleitete oder Nebenkerne, theils Verbindungen ersterer und letzterer mit verschiedenen ausserhalb des Kerns angelagerten Stoffen.

Es wird nach LAURENT's und GERHARDT's Vorgang mit der Betrachtung derjenigen Kerne der Anfang gemacht, welche die geringste Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten, und von hier aus in einer Stufenleiter bis zu demjenigen fortgeschritten, welcher die meisten Kohlenstoffatome hält. Es lässt sich annehmen, dass man hierbei von der niedrigsten Stufe der organischen Verbindungen zu der höchsten aufsteigt.

Ist bei gewissen Kernen und andern Verbindungen mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie nicht einfache, sondern zusammengesetzte, d. h. durch Zusammenfügung von 2 oder mehr einfachen Kernen oder andern einfachen Verbindungen gebildet sind, so erhalten sie ihren Platz nicht nach der Gesammtzahl ihrer Kohlenstoffatome, sondern nach der Kohlenstoffatomzahl desjenigen ihrer Componenten, der am meisten Kohlenstoffatome hält.

Wenn 2 Stammkerne dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen, aber eine verschiedene von Wasserstoffatomen enthalten, wie Phänen, $C^{12}H^{6}$, und Oleen, $C^{12}H^{12}$, oder wie Naphthen, $C^{20}H^{8}$, und Tereben, $C^{20}H^{16}$, so wird der Wasserstoff-ärmere Kern zuerst betrachtet.

Bei jedem Stammkern werden zweitens seine Verbindungen mit Stoffen aufgeführt, die sich ausserhalb desselben innig anlagern. Diese können vorzüglich sein: H oder H^{2}; HO oder $H^{2}O^{2}$; O^{2}, O^{4}, oder O^{6}; HS oder $H^{2}S^{2}$; S^{2} oder S^{4}; HJ; J^{2}; HBr; Br^{2}, Br^{4} oder Br^{6}; HCl; Cl^{2}, Cl^{4} oder Cl^{6}.

Man kann allerdings bei Verbindungen eines Kerns mit Stoffen ausserhalb die Zusammensetzung des Kerns verschieden annehmen. Ist Weingeist $C^{4}H^{4},H^{2}O^{2}$ und Essigsäure $C^{4}H^{4},O^{4}$, oder sind sie $C^{4}H^{3}O,H^{3}O$ und $C^{4}H^{3}O,HO^{3}$? Wiewohl letztere Ansicht nach den (IV, 18 bis 19 und 30) auseinandergesetzten Gründen die wahrscheinlichere sein möchte, so ist die Frage noch nicht hinreichend entschieden; es ist daher bei der Classification der ersteren Ansicht der Vorzug gegeben, weil sie einfachere Formeln gibt, und weil z. B. der Kern $C^{4}H^{4}$ für sich bekannt ist, nicht aber der Kern $C^{4}H^{3}O$. — Bei gewissen Formeln sollen aber zugleich die der zweiten Ansicht entsprechenden Formeln als die vielleicht richtigeren aufgeführt, und dann die erstere Ansicht, so weit es nöthig erscheint, durch *Ans.* 1, die letztere durch *Ans.* 2 bezeichnet werden.

Da die sich an den Kern lagernden Atome den Kern gleichsam einhüllen, so kann man sie von den Atomen des Kerns, den *Kernatomen*, als *Hüllenatome* unterscheiden; sie bilden mit dem Kern Verbindungen, welche man als *Hüllen-Kerne* bezeichnen kann, und diese bestehen aus dem *Kern* und aus der *Hülle*. Die Stoffe, welche den Kern bilden, sind die *Kernstoffe*, und die, welche die Hülle bilden, sind die *Hüllenstoffe*. — Der Kern der Essigsäure, $C^{4}H^{4},O^{4}$, ist hiernach $C^{4}H^{4}$, und die Hülle O^{4}; die Kernstoffe der Essigsäure sind also C und H, und der Hüllenstoff ist O; nimmt man jedoch die Essigsäure = $C^{4}H^{3}O,HO^{3}$, so sind die Kernstoffe C, H und O, und die Hüllenstoffe sind H und O.

Es folgen hierauf drittens Verbindungen der Kerne und der Hüllenkerne mit andern theils organischen, theils unorganischen Verbindungen, die man mit GERHARDT und BERZELIUS als *gepaarte Verbindungen*, oder mit LAURENT als *Syndesmide* bezeichnen kann.

So bildet ein jeder Stammkern eine Reihe zu ihm gehörender *Typen*, welche Reihe man als die *Stammreihe* bezeichnen kann. Den ersten Typen dieser Reihe bildet der Stammkern selbst, den zweiten etwa: Kern + H, den dritten: Kern + H^2, den vierten: Kern + HO, den fünften: Kern + H^2O^2, den sechsten: Kern + O^2, den siebenten: Kern + O^4 u. s. w.

Auf einen jeden Stammkern mit der Reihe seiner Verbindungen folgen seine *abgeleiteten Kerne* oder *Nebenkerne*, welche mit ihm zu demselben Typus gehören. Je nach den Elementen oder Verbindungen, welche den H des Stammkerns theilweise oder ganz vertreten, kann ein Stammkern eine grosse Zahl von Nebenkernen von der verschiedenartigsten Zusammensetzung liefern. s. u.

Indem ein jeder dieser Nebenkerne in der Regel mehrere Verbindungen mit Hüllenstoffen eingeht, so erhält man fast so viele *Nebenreihen*, wie es Nebenkerne gibt.

So hat die Stammreihe des Aethens [= Vine], C^4H^4, unter andern folgende Glieder: C^4H^4,O^2; C^4H^4,O^4; und die Nebenreihe des Nebenkerns C^4HCl^3 hat folgende entsprechende Glieder: C^4HCl^3,O^2; C^4HCl^3,O^4. — C^4H^4,O^2 und C^4HCl^3,O^2 gehören demselben Typus an; eben so C^4H^4,O^4 und C^4HCl^3,O^4, und so kann sich ein Typus der Stammreihe in vielen Nebenreihen wiederholen.

Endlich kommen auch bei den Nebenkernen häufig gepaarte Verbindungen vor.

Ein Stammkern nebst seinen Nebenkernen und allen Verbindungen, welche beide Arten von Kernen liefern, oder mit andern Worten die Stammreihe nebst sämmtlichen Nebenreihen eines Kerns bildet eine *Gruppe*.

So vertheilen sich zuerst sämmtliche organische Verbindungen in verschiedene Gruppen; jede Gruppe zerfällt in die Reihe des Stammkerns und in die Reihen der Nebenkerne; jede Reihe besteht aus Gliedern von verschiedenem Typus, aber die einzelnen Typen in der Reihe des Stammkerns wiederholen sich oft in den Nebenreihen.

Vergleicht man weiter die Glieder sämmtlicher Gruppen mit einander, so ergeben sich *Typen im weiteren Sinne*. Zum Kerntypus würden hiernach die Stamm- und Neben-Kerne sämmtlicher Gruppen gehören; zum Alkoholtypus alle diese Kerne, wenn zu ihnen H^2O^2 getreten sind; z. B. $C^{10}H^{10},H^2O^2$; $C^{32}H^{32},H^2O^2$ u. s. w.; zum Typus der 1-basischen Säuren, wenn zu dem Kern O^4 getreten sind; z. B. C^2H^2,O^4; C^4H^4,O^4 u. s. w. — Diese Typen im weiteren Sinne kommen ziemlich überein mit GERHARDT's *homologen Substanzen*, bei welchen jedoch gewisse Beschränkungen hinsichtlich des Verhältnisses von C : H gemacht werden. vgl. (Dessen *Chim. org.* 1, 25).

VI. *Vorschläge für eine neue chemische Nomenclatur, besonders der organischen Verbindungen.*

Je grösser mit jedem Tage die Zahl der chemischen Verbindungen wird, und je verwickeltere entdeckt werden, desto mehr fühlt man, dass beliebige, von Ursprung, Eigenschaften, geschichtlichen Umständen u. s. w. hergenommene, Benennungen nicht ausreichen, und dass die bezeichnendsten Benennungen, nämlich solche, welche die stöchiometrische Zusammensetzung anzeigen, bei unserer dermaligen Nomenclatur nicht vollständig ausgeführt werden können, ohne viel zu weitläufige Wörter zu geben. Eine völlig befriedigende

Benennung muss nicht bloss die Natur der Bestandtheile einer Verbindung anzeigen, sondern auch deren Atomzahl und Verbindungsweise; sie muss gleichsam eine in Worte gefasste rationelle chemische Formel sein. Hierdurch werden selbst die polymeren und metameren Verbindungen von einander unterschieden, und bloss bei den isomeren wäre noch irgend ein Unterscheidungszeichen zuzufügen.

Soll dieses möglich werden, ohne dass die Namen zu gross ausfallen, so hat man jedes Element durch ein einsilbiges Wort auszudrücken, und die Atomzahl (wie dieses schon von LAURENT auf etwas abweichende Weise geschieht) durch Aenderung der Vocale anzudeuten.

Es bedeute:	a	e	i	o	u	ai	aü	au	ö	ü
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0

Die Elemente *für sich* könnten folgende Namen (alle *generis neutrius*) erhalten:

O = Ane; — H = Ale; — C = Ase; — B = Are; — P = Ape; — S = Afe; — J = Asche (gedehnt); — Br = Ame; — Cl = Ake; — F = Alfe; — N = Ate.

K = Pate (von *Pot*asse); — Na = Nate (von *Nat*ron); — L = Late (von *Lit*hon); — Ba = Bare (von *Bar*yt); — Sr = Stare (von *Str*ontian); — Ca = Care (von *C*alcium); — Mg = Talke (von *Talk*); — La = Lante (von *Lanth*an); Ce = Zarme (von *Cer*ium); — Y = Garte (von *G*adolin und *Yttr*ium); — G = Glake (von *Gly*cium); — Al = Talme (von *T*hon und *A*lu*m*en); — Zr = Zarke (von *Zirk*onium); — Th = Tarne (von *Thor*ium); — Si = Kalse (von *Kiesel*).

Ti = Manke (von *Menakan*); — Ta = Talte (von *Tantal*); — Wo = Walfe (von *Wolf*ram); — Mo = Malde (von *Molybd*än); — Va = Wante (von *Vanad*); — Cr = Krame (von *Chrom*); — U = Ranse (von *Uran*); — Mn = Ganne (von Man*gan*).

Ar = Karse (von A*rsen*ik); — Sb = Mante (von An*tim*on); Te = Tarle (von *Tellur*); — Bi = Marxe (von *Marcas*it); — Zn = Zakke (von Zin*k*); — Cd = Galme (von *Galm*ei); — Sn = Stanne (von *Stann*um); — Pb = Plambe (von *Plumb*um); — Fe = Marte (von *Mars*); — Co = Snalte (von *Smalte*); — Ni = Nalke (von *Nickel*): — Cu = Karpe (von *Cupr*um).

Hg = Kwakke (von *Queck*silber); — Ag = Targe (von A*rgent*um); — Au = Galte (von *Gold*); — Pt = Plate (von *Plat*in); — Pd = Palte (von *Pallad*ium); — R = Prade (von *Rh*o*d*ium); — Ir = Parte (von I*rid*ium); — Os = Pasme (von O*sm*ium).

In ihren Verbindungen verlieren die Elemente das angehängte kurze e, und ihr a verwandelt sich, wenn sie zu mehr als 1 At. in die Verbindung eingehen, in den Vocal, welcher diese grössere Atomzahl ausdrückt.

So wäre z. B.: HO = Alan; HO^2 = Alen; CO^2 = Asen; SO^2 = Afen; SO^3 = Afin; S^2O^2 = Efen; S^2O^5 = Efun; S^3O^5 = Ifun; S^4O^5 = Ofun; ClO^7 = Akaün. — S^2Cl = Efak; SCl = Afak; PCl^3 = Apik; PCl^5 = Apuk; BF^3 = Arilf. — NH^2 = Atel; NH^3 = Atil; NH^4 = Atol; NH^3,HCl oder NH^4Cl = Atil-Alak oder Atolak. — KO = Patan; Al^2O^3 = Telmin; Fe^2O^3 = Mertin; Fe^3O^4 = Mirton; Fe^2Cl^3 = Mertik.

Da ü die Bedeutung von Null hat, so kann man alle Sauerstoffverbindungen im Allgemeinen bezeichnen als Ünide, alle Wasserstoffverbindungen als Ülide, alle Chlorverbindungen als Ükide, alle Schwefelverbindungen als Üfide, alle Eisenverbindungen als Mürtide u. s. w. Desgleichen sämmtlihe Oxydationsstufen des Eisens als Mürtünide, seine Schweflungsstufen als Mürtüfide u. s. w.

Einfache Salze würden folgende Benennungen erhalten: KO,CO^2 = Patan-Asen; BaO,SO^3 = Baran-Afin; AgO,NO^5 = Targan-Atun; $KCl,PtCl^2$ = Patak-Platek.

Kommen die näheren Bestandtheile im Salze nicht zu gleicher Atomzahl vor, so muss durch Vocale, hinter oder vor welche man zu ihrer Auszeichnung ein j setzt (welches in keinem Namen der Elemente vorkommt) multiplicirt werden; z. B. $KO,2CO^2$ = Patan-Ejasen; $KO,3JO^5$ = Patan-Ijaschun; $6PbO,NO^5$

= Jaiplamban-Atun. Bei Elementen, deren Namen mit einem Vocal anfängt, kommt j *hinter*, bei denen, deren Anfangsbuchstabe ein Consonant ist, *vor* den multiplicirenden Vocal.

Beispiele von Doppelsalzen: $KO,SO^3 + MgO,SO^3$, oder $KO,MgO,2SO^3$ = Patan-Afin-Talkan-Afin oder besser: Patan-Talkan ejafin.

Hinsichtlich der wasserhaltigen Verbindungen ist das inniger gebundene Wasser, welches man in den Formeln durch HO ausdrückt, vom loser gebundenen Krystallwasser, welches durch Aq gegeben wird, auch hier zu unterscheiden. HO ist = Alan, 2HO = Elen u. s. w.; aber Aq ist = Was (von Wasser, gedehnt zu sprechen). Die Zahl seiner Atome lässt sich auf folgende Weise ausdrücken:

Was	Wes	Wis	Wos	Wus	Wais	Waüs	Waus	Wös	Wasü	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	At. Wasser
Wasa	Wase	Wasi	Waso	Wasu	Wasai	Wasaü	Wasau	Wasö	Wesü	
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	At. Wasser
Wesa	Wese	Wesi	Weso	Wesu	Wesai	Wesaü	Wesau	Wesö	Wisü	
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	At. Wasser

Hiernach würden sein: $NaO,SO^3 + 10Aq$ = Natan-Afin-Wasü; — $CuO,NO^5 + 6Aq$ = Carpan-Atun-Wais; — $2NaO,HO,PO^5 + 24Aq$ = Jenatan-Alan-Apun-Weso; — $3NaS,SbS^5 + 18Aq$ = Jinataf-Mantuf-Wasau; — und, um eine der complicirtesten Verbindungen zu nehmen, $NH^4O,Al^2O^3,4SO^3 + 24Aq$ = Atolan-Telmin-Ojafin-Weso; das ist freilich viel länger, als: Ammoniakalaun, aber doch noch kürzer, als: krystallisirter Ammoniakalaun, und selbst als die Formel, denn das ganze Wort hat 10 Sylben, während die Formel beim Ablesen 18 hat, und die Zusammensetzung ist durch das Wort eben so präcis ausgedrückt.

Ich verkenne nicht manches Missliche bei diesem Versuche. Dahin gehört die Ausdrückung der Atomzahl durch 10 Vocale und Diphthonge, welche in der Aussprache nicht immer scharf unterschieden werden. Aber der Chemiker, der weiss, wieviel auf die genaue Aussprache dieser Laute zur Bezeichnung der Verbindung ankommt, wird sich diese anzueignen wissen; wollte man bloss bis u = 5 gehen, so müsste man, um höhere Zahlen auszudrücken, statt des Decimalsystems das ganz ungebräuchliche Fünf-System anwenden, wornach z. B. anu = 5 0 wäre, ana = 6 0, ane = 7 0 u. s. w. und wonach 18 Aq durch wisi und 24 Aq durch woso ausgedrückt werden müssten. In dieses System würde man sich nur schwierig finden. Ausserdem bringen die Diphthonge mehr Mannigfaltigkeit in die Benennungen.

Weniger möchte eine Verwechslung der Consonanten und damit der Elemente zu befürchten sein.

Der uns bis jetzt ungewohnte Klang dieser Wörter endlich würde uns mit ihrem Gebrauche so geläufig werden, wie die chemischen Formeln, bei welchen man sich eben so 1 oder 2 Buchstaben für die Elemente zu merken hat, nur dass die wirklichen Zahlen leichter verstanden werden, als die durch Vocale ausgedrückten.

Bei der speciellen Ausführung dieser Nomenclatur würde es sich ohne Zweifel zeigen, dass noch manche Verbesserungen und Ergänzungen anzubringen sind. Vor der Hand begnüge ich mich jedoch, diesen Versuch, was den bis jetzt abgehandelten unorganischen Theil betrifft, in den Grundzügen, wie sie hier vorliegen, der chemischen Welt zur Beurtheilung vorzulegen, um vielleicht später, unter Benutzung sämmtlicher Ausstellungen und Verbesserungsvorschläge, die specielle Ausarbeitung vorzunehmen. Ueberhaupt würde ich jetzt noch nicht mit diesem Versuche hervorgetreten sein, wenn ich nicht mit Freude wahrgenommen hätte, dass die in diesem Handbuche angenommenen Atomgewichte immer grösseren Eingang finden, wodurch eine allgemein gültige stöchiometrische Nomenclatur immer möglicher wird, und wenn nicht das Bedürfniss einer solchen Nomenclatur für die organischen Verbindungen, um wenigstens bis jetzt noch nicht oder unpassend benannten Verbindungen einen auf den stöchiometrischen Verhältnissen beruhenden Namen ertheilen zu können, hierzu gedrängt hätte.

Bei den *organischen Verbindungen* kommt man mit den Namen der Elemente und ihrer Zählung durch Vocale allein nicht aus, weil zu grosse Atomzahlen vorkommen. Wollte man z. B. Paraffin, $C^{48}H^{50}$, hiernach benennen, so erhielte man: Osan-Ulü, ein zwar kurzes Wort, bei welchem aber die Reduction auf Zahlen etwas schwierig ist. Dieser Uebelstand zeigt sich zwar auch bei den unorganischen und organischen Verbindungen, welche mehr als 9 At. Krystallwasser halten, doch sind diese selten im Vergleich mit den organischen Verbindungen mit mehr als 9 At. Kohlenstoff und Wasserstoff.

Es ist daher nöthig, auch einem jeden Stammkern einen bestimmten Namen zu ertheilen, so dass mit seinem Namen schon die grosse Zahl von C- und H-Atomen, die er enthält, ausgesprochen ist. Die Zahl derjenigen Atome, welche dann theils durch Substitution den Stammkern ändern, theils sich als Hülle an ihn lagern, beträgt selten mehr als 8, und ist daher durch Vocale leicht verständlich auszudrücken. Nebenkerne, welche eine sehr grosse Zahl von substituirenden Atomen haben, wie die der Zuckerarten, ist es vielleicht am besten, mit einem besondern Namen zu belegen. Die Kerne haben, um in der Benennung der ganzen Verbindung leicht erkannt zu werden, wie die Metalle, mit einem Consonanten anzufangen und mit einem Consonanten nebst angehängtem kurzen e zu endigen. Denn die jetzt gebräuchlichen Endigungen auf en oder auf um können als 2 O oder als 5 Br verstanden werden. Um aber die Kerne von den Metallen sogleich zu unterscheiden, nehme man in ihr Wort nicht die Vocale a und e auf, sondern andere Vocale oder Diphthonge, denn da die Metalle höchst selten zu mehr als 2 At. in eine Verbindung eingehen, so treten sie fast bloss mit a und e auf; und da die Kerne bloss zu 1 At. in der organischen Verbindung enthalten sind, so behalten sie den ihnen einmal zugetheilten Vocal oder Diphthong. Wollte man endlich auch z. B. das Stilben (Stilbe), $C^{28}H^{12}$, als die Verbindung von 2 At. Benzen (Bunze), $C^{14}H^{6}$, betrachten, so kann man doch dieser Verbindung um so eher einen besondern Namen lassen, als sie noch nicht mit Sicherheit als ein Doppelatom des Benzens erwiesen ist.

Leider müssen in Folge dieser Grundsätze die den Kernen bis jetzt ertheilten Namen mehr oder weniger verändert werden, und die Etymologie kann hierbei nur einen sehr untergeordneten Werth behalten. Hiernach würden z. B. abzuändern sein: Palen, $C^{2}H^{2}$, in Forme; Aethen, $C^{4}H^{4}$, in Vine; Butyren, $C^{8}H^{8}$, in Bute; Amylen oder Mylen, $C^{10}H^{10}$, in Myle; Phän oder Phänen, $C^{12}H^{6}$, in Fune; Benzen, $C^{14}H^{6}$, in Bunze; Salen, $C^{14}H^{8}$, in Tole (von Toluol); Cinnamen oder Styrol, $C^{16}H^{8}$, in Styre; u. s. w.

Verändert sich ein Stammkern in einen Nebenkern, so werden ihm, unter Hinweglassung des e am Ende, die den Wasserstoff substituirenden Bestandtheile, unter Angabe ihrer Atomzahl durch den Vocal angehängt. Der Nebenkern $C^{4}H^{3}O$ des Vine, den man hypothetisch in der Essigsäure annehmen kann, ist hiernach Vinan; die durch Chlor erzeugten Nebenkerne des Vine, $C^{4}H^{3}Cl$; $C^{4}H^{2}Cl^{2}$; $C^{4}HCl^{3}$; $C^{4}Cl^{4}$ sind: Vinak, Vinek, Vinik und Vinok. Der Indig, $C^{16}H^{5}NO^{2}$, als Nebenkern des Styre, $C^{16}H^{8}$, betrachtet, ist = Styraten. Der Accent wäre hierbei immer auf die den Kern ausdrückende Sylbe zu legen.

Da auch NO^{4}, NH^{2} und vielleicht auch NH, ferner SO^{2} den Wasserstoff im Kern substituiren, so ist es gut, sie durch die einfachen Silben art (von Ni*tro*), amt (von Amid), ant und aft auszudrücken, und dann ist z. B. das Nitrobenzid, $C^{12}H^{5}NO^{4}$, = $C^{12}H^{5}X$ = Funart; das Binitrobenzid, $C^{12}H^{4}X^{2}$, = Funert; das Phthalimid, $C^{16}H^{3}AdO^{4}$, = Styramton; das Sulfobenzid, $C^{12}H^{5}(SO^{2})$, = Funaft.

Sind die Kerne mit Hüllen umgeben, so werden die Hüllenstoffe dem Kern vorausgesetzt, und zwar so, dass der Vocal dem Consonanten folgt, z. B. statt an: na; statt al: la u. s. w. So ist das Sumpfgas, $C^{2}H^{2},H^{2}$, = Leforme; das Anilin, $C^{12}H^{5}N,H^{2}$, = Lefunat; — das Aldehyd, $C^{4}H^{4},O^{2}$ oder $C^{4}H^{3}O,HO$, = Nevine oder Lanavinan; — die phänige Säure, $C^{12}H^{6},O^{2}$ oder $C^{12}H^{5}O,HO$, = Nefune oder Lanafunan; — die Chlorphänessäure, $C^{12}H^{4}Cl^{2},O^{2}$, = Nefunek; — die Bromphänissäure, $C^{12}H^{3}Br^{3},O^{2}$, = Nefunim; — die Chlor-

phänussäure, $C^{12}HCl^5,O^2$, = Nefunuk; — die Nitrophänissäure oder Pikrinsäure, $C^{12}H^3X^3,O^2$, = Nefunirt; — das Chloracetamid, C^4Cl^3Ad,O^2, = Nevinamtik; — die Essigsäure, C^4H^4,O^4 oder C^4H^3O,HO^3, = Novine oder Lanivinan; — das essigsaure Kali, C^4H^3K,O^4 oder C^4H^3O,KO^3, = Novinepat oder Patinvinan. Das Oel des ölbildenden Gases, C^4H^4,Cl^2 oder C^4H^3Cl,HCl, würde sein = Kevine oder Lakavinak; — der Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C^4Cl^4,Cl^2, = Kevinok; — der Weingeist, C^4H^4,H^2O^2 oder C^4H^3O,H^3O, wäre = Lenevine oder Linavinan; — eben so das Mercaptan, C^4H^4,H^2S^2 oder C^4H^3S,H^3S, = Lefevine oder Lifavinaf u. s. w.

Auch dieser organische Theil der chemischen Nomenclatur soll mit Ausnahme der neuen Kernbenennungen, welche jedenfalls vorzuziehen sein möchten, im vorliegenden Werke noch nicht förmlich eingeführt, sondern an geeigneten Orten meistens nur in einer eckigen Klammer beigefügt werden. Hierdurch wird sich am ersten ein Urtheil über ihre etwaige Zweckmässigkeit gewinnen lassen.

Durch diese Nomenclatur sind Benennungen der Typen sowohl der Hüllenkerne als der gepaarten Verbindungen (z. B. Aldide, Alkohole, Ketone, Ester) keineswegs ausgeschlossen; im Gegentheil erleichtern sie die Bezeichnung der verwickelteren Verbindungen, wie der sauerstoffsauren Aetherarten der gepaarten Säuren u. s. w. Das Weitere s. bei diesen.

VII. *Uebersicht der Typen.*

A. Kerne.

a. Stammkerne.

Sie enthalten bloss Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Zahl der Kohlenstoffatome beträgt in den für sich bekannten 2 bis über 48, und die der Wasserstoffatome beträgt in diesen auf 1 At. Kohlenstoff wenigstens $^1/_3$ und höchstens 1. — So ist Chrysen $C^{24}H^8$; Anthracen $C^{30}H^{12}$; Stilben $C^{28}H^{12}$; Naphthen $C^{20}H^8$; Phänen $C^{12}H^6$; Tereben $C^{20}H^{16}$ u. s. w. Ferner: Palen C^2H^2; Aethen C^4H^4; Butyren C^8H^8; Amylen $C^{10}H^{10}$; Oleen $C^{12}H^{12}$; Ceten $C^{32}H^{32}$ u. s. w. — Mehrere Stammkerne sind noch nicht für sich bekannt, wie das in der Benzoesäure anzunehmende Benzen, $C^{14}H^6$, u. s. w. — In einigen nicht für sich bekannten Stammkernen, z. B. in dem, von dem der Zucker ausgeht, übertrifft die Zahl der H-Atome die der C-Atome.

Die meisten bekannten *Kohlenwasserstoffverbindungen* oder *Hydrocarbone* sind Stammkerne; aber einige sind Verbindungen von Stammkernen mit 2 H weiter, z. B. das Sumpfgas, C^2H^4, als eine Verbindung von Palen mit H^2 angesehen werden kann. Da bis jetzt diese 2 Arten von Hydrocarbonen nicht mit Sicherheit zu scheiden sind, so sei es erlaubt, sie hier zusammen zu betrachten.

Diese Hydrocarbone bilden theils durch grosse Leuchtkraft ausgezeichnete Gase, theils dünnölige verdampfbare Flüssigkeiten, *flüchtige Oele*, theils krystallische, schmelz- und verdampf-bare Körper; *Campherarten;* theils Wachs- und Harz-artige Körper, wie Paraffin, Ozokerit und Kautschuk.

Folgende Tabelle nennt die etwas genauer bekannten Kohlenwasserstoffe in der Ordnung, wie in ihnen die Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome steigt.

Diese Zahl versucht man auf folgende 4 Arten zu bestimmen;

1. Man untersucht, aus welchen andern Verbindungen ein Hydrocarbon erzeugt wird. So liefert sowohl Weingeist bei der Destillation mit Vitriolöl, als auch Fuselöl bei der mit Phosphorsäure ein Hydrocarbon, welches C und

H nach gleicher Atomzahl hält. Da aber Weingeist $C^4H^6O^2$, und Fuselöl $C^{10}H^{12}O^2$ ist, so vermuthet man, dass das Product des Weingeists (das ölbildende Gas) = C^4H^4, und das des Fuselöls (das Amylen oder Mylen) = $C^{10}H^{10}$ ist.

2. Man untersucht, nach welchem Verhältniss ein Hydrocarbon mit andern Materien Verbindungen eingeht, und nach welchem Verhältniss die H-Atome darin substituirt werden. Da z. B. das Terpenthinöl, als $C^{20}H^{16}$ gedacht, nur 1 HCl aufnimmt, so kann die Formel nicht wohl zu $C^{10}H^8$ oder zu C^5H^4 gesetzt werden, sonst würde 1 At. Terpenthinöl bloss ½ oder ¼ HCl, also nur noch den Bruch eines Atoms aufnehmen. (In einigen solcher Fälle zieht man jedoch die Annahme vor, 2 oder 4 At. eines Hydrocarbons haben 1 At. eines andern Stoffes aufgenommen.) — Da ferner im Phänen, $C^{12}H^6$, 1 H durch 1 X substituirt werden kann, so lässt sich seine Formel nicht auf C^6H^3 oder C^4H^2 oder C^2H verkleinern.

3. Man vergleicht die gefundene Dampfdichte eines Hydrocarbons mit der nach der angenommenen Formel berechneten, nach der Annahme, dass ein halbatomiges Gas entstehen muss. So gibt nach den Zahlen dieses Handbuchs $C^{12}H^6$ folgende Dampfdichte: 12 Maass C-Dampf = 4,9920; 6 M. H-Gas = 0,4158; Summe = 5,4078; 5,4078 : 2 = 2,7039 = berechneter Dampfdichte; die gefundene ist 2,77. Die Formel C^6H^3 würde das spec. Gew. um 2mal und die Formel C^2H um 6mal zu niedrig liefern.

4. Man vergleicht den gefundenen Siedpunct eines Hydrocarbons mit seinem berechneten. Bei dem berechneten auf folgender Tafel ist von dem Siedpuncte des Terpenthinöls ($C^{20}H^{16}$) ausgegangen, der im Mittel 160° beträgt. Ferner von Gerhardt's Gesetz (IV, 51 bis 52), dass für jede 2 C mehr in einer Verbindung der Siedpunct um 35° erhöht, und also für jede 2 C weniger um 35° erniedrigt wird; dass umgekehrt jede 2 H mehr in einer Verbindung den Siedpunct um 15° erniedrigen, und jede 2 H weniger um 15° erhöhen. Für jetzt muss man sich hierbei mit einer mässigen Annäherung begnügen, wie sie diese Tafel auch wirklich gibt. — Findet sich z. B., dass bei der Destillation von Fuselöl mit Phosphorsäure anfangs zwar ein bei 35° siedendes Oel übergeht, welches man als Amylen, $C^{10}H^{10}$, betrachtet, später aber ein erst bei 160° siedendes, so vermuthet man, dass sich 2 At. Amylen zu 1 At. Paramylen, $C^{20}H^{20}$, vereinigt haben.

C	H	Siedpunct berechn.	Siedpunct beob.	bei 0°	
2	2	—50°	?	Gas	Methylen = Palen (= *Forme*); nicht genau bekannt.
2	4	—65°	?	Gas	Sumpfgas = C^2H^2,H^2.
4	4	—30°	?	Gas	Oelbildendes Gas = Aethen (= *Vine*.)
8	8	+10°	-10°?	Gas	Faraday's flüchtigstes Brenzöl, wohl = Butyren (= *Bute*).
10	10	30°	+39°	Oel	Amylen = Mylen (= *Myle*); wohl = Kautschen.
12	6	95°	86°	Camph.	Benzin = Phänen (= *Fune*) = Faraday's Oelgascampher.
12	8	80°	135°	Oel	Mesitylen (ist vielleicht = $C^{18}H^{12}$).
12	12	50°	55°	Oel	Oleen (= *Prone*).
14	8	115°	114°	Oel	Benzoen = Toluol = Dracyl (= *Tole*); ferner Retinnaphtha, die bei 106° siedet.
14	12	85°	85°	Oel	Flüchtigster Theil des Steinöls.
16	8	150°	146°	Oel	Cinnamen = Styrol (= *Styre*).
16	16	90°	115°	Oel	Naphthen, im Steinöl, wohl = dem bei 115° siedenden Elaen (= *Pryle*).
18	12	155°	153°	Oel	Cumen (= *Kume*), wohl = Retinyl, bei 150° siedend.
18	16	125°	135°	Oel	Campholen (= *Fole*).
20	8	220°	221°	Camph.	Naphthalin = Naphthen (= *Nofte*).
20	10	205°	200°	Camph.	Scheererit.
20	14	175°	175°	Oel	Cymen = Camphogen (= *Cyme*), wohl auch = Tolen, bei 170° siedend.
20	16	160°	142°	Oel	Neutrales Nelkenöl.

C	H	Siedpunct ber.	Siedpunct beob.	bei 0°	
»	»	160°	156°	Oel	Terpenthinöl in seinen verschiedenen isomeren Zuständen: Sabina-Oel, Wachholder-Oel, Borneen, Brenzöl der Birke.
»	»	»	165° bis 180°	Oel	Oel der Citrus-Arten, von Pfeffer, Elemi und Petersilie. Carven.
20	18	145°	163°	Oel	Menthen.
20	20	130°	160°	Oel	Paramylen.
24	8	290°	?	Camph.	Chrysen.
24	22	200°	190°	Oel	Naphthol, im Steinöl.
28	12	330°	?	Camph.	Stilben.
30	10	380°	über 300°	Camph.	Idrialin, wohl = Succisterin.
30	12	365°	über 300°	Camph.	Anthracen, womit Pyren isomer ist.
30	24	275°	260°	Oel	Copaiva- und Cubeben-Oel, vielleicht = Cedren, bei 237° siedend.
32	16	370°	238°	Oel	Retinol.
32	32	250°	275°	Oel	Ceten. $C^{32}H^{32}$ sind vielleicht auch folgende Stoffe, mit folgenden Siedpuncten: Weinölcampher 260°, Weinöl 280°, Rosencampher 280°.
36	22	395°	360°	Camph.	Phylloretin (?).
36	32	320°	360°	Camph.	Tekoretin (?).
38	38	310°	315°	Oel	Heveen (?).
40	32	390°	315°	Oel	Colophen; auch das schon bei 280° siedende Petrolen gehört im Uebrigen hierher.
40	40	330°	300°	fest	Ozokerit (?).
48	50	395°	380°	Camph.	Paraffin, wohl $C^{48}H^{48},H^2$.

Wachsöl. Aurade, Hatschettin, Kautschuk halten xCH; Fichtelit xC^4H^3; Hartit xC^5H^4; es fehlt aber an den unter 1 bis 4 genannten Thatsachen, um bei diesen und einigen andern Hydrocarbonen die Atomzahlen mit einiger Sicherheit bestimmen zu können.

Aus vorstehender Tafel ist Folgendes zu entnehmen:

Der Kohlenstoff vereinigt sich mit dem Wasserstoff meistens nach sehr einfachen Zahlenverhältnissen, und zwar am häufigsten im Verhältniss von 1 : 1, und es entsteht so eine Reihe von polymeren Verbindungen, welche alle auf 6 Th. C 1 Th. H halten, von welchen aber jedes einzelne Atom bald nur 2, bald 4, 8, 10, 12, 16, 20, 32, 38 oder 40 At. C und H hält. Zu dieser Reihe gehört auch Wachsöl, Aurade, Hatschettin und Kautschuk, in denen sich vor der Hand die Atomzahl nicht bestimmen lässt. — Auch zeigt sich öfters das Verhältniss von 2 : 1, wie bei $C^{12}H^6$ und $C^{16}H^8$; — ferner das von 3 : 1, wie bei $C^{24}H^8$ und $C^{30}H^{10}$; — das von 3 : 2 bei $C^{18}H^{12}$; — das von 5 : 2 bei $C^{20}H^8$ und $C^{30}H^{12}$; — das von 5 : 4 bei $C^{20}H^{16}$, $C^{30}H^{24}$ und $C^{40}H^{32}$. Verwickeltere Verhältnisse kommen seltener vor.

Alle Hydrocarbone, welche höchstens 8 At. C halten, sind bei 0° gasförmig und lassen sich erst durch Erkältung und Druck zu sehr dünnen Oelen verdichten. Die Hydrocarbone mit mehr als 8 At. C sind theils ölig, theils fest, und dann meistens krystallisch, campherartig.

Die Verbindungen zeigen um so eher den öligen, und nicht den campherartigen Zustand, eine je kleinere Zahl von Elementaratomen in ihr Atom eingeht, und je weniger der Kohlenstoff darin über den Wasserstoff vorwaltet. So sind alle Hydrocarbone xCH ölig, mit Ausnahme von Weinölcampher, Rosencampher, Aurade, Ozokerit, Hatschettin und Kautschuk, die alle, nach ihrem hohen Siedpunct zu urtheilen, eine grosse Zahl von Elementaratomen halten; auch das Paraffin, $C^{48}H^{50}$, ist ohne Zweifel aus diesem Grunde campherartig. — Dagegen sind alle Verbindungen, in welchen sich die C-Atome zu den H-Atomen verhalten = 2 : 1, = 5 : 2 und = 3 : 1, campherartig, auch bei geringerer Zahl der im zusammengesetzten Atom enthaltenen Atome,

da selbst $C^{12}H^6$ einen Campher bildet. Nur das ölige Retinol, $C^{32}H^{16}$, macht eine Ausnahme.

Bis jetzt wurden die nicht gasförmigen und die nicht harzigen Hydrocarbone mit ähnlichen Verbindungen, die aber neben dem Kohlenstoff und Wasserstoff kleine Mengen von Sauerstoff, oder von Schwefel oder von Schwefel und Stickstoff enthielten, in Einer Familie zusammen begriffen. Dieses ist die Familie der *flüchtigen, ätherischen, wesentlichen Oele in weiterem Sinne*, welche, je nach ihrem Schmelzpuncte unter oder über 0° in die *flüchtigen Oele im engeren Sinne* und in die *Campherarten* zerfallen.

Da die Zusammensetzung vieler zu dieser Familie gezählten Verbindungen, die häufig Gemische von Hydrocarbonen mit oxydirten Hydrocarbonen sind, noch nicht hinreichend bekannt ist, um eine vollständige, genaue Scheidung zu gestatten, und da ihre Bildungsweise, Darstellung, Eigenschaften, Zersetzungen und Verbindungen viel Aehnliches unter einander haben, so sei es gestattet, hier eine Betrachtung der flüchtigen Oele im weiteren Sinne einzuschalten.

Flüchtiges Oel im weiteren Sinne.

Darstellung: Fr. Hofmann. Dessen *Opuscula phys. chim.* Lib. 1, n. 1, p. 1. — Demachy. Dessen *Laborant im Grossen* 1, 235. — Dehne. *Crell chem. J.* 3, 6. — Soubeiran. *J. Pharm.* 23, 537; auch *Ann. Pharm.* 25, 241; auch *J. pr. Chem.* 13, 123. — Raybaud. *J. Pharm.* 20, 437. — Bley *Repert.* 48; 92. — Dann u. Völter *Repert.* 55, 354.

Specifisches Gewicht: Martius. *Repert.* 39, 234. — Brandes u. Reich. *Brand. Arch.* 21, 155. — Guibourt u. Chardin Hadancourt. *J. Chim. méd.* 7, 596.

Chemische Verhältnisse, Zusammensetzung: Boerhave. Dessen *Elementa Chemiae* 2, 124. — Gren. Dessen *Handb. d. Chem.* 2, 217. — Fourcroy. *Scher. J.* 3, 539. — Robiquet. *Ann. Chim. Phys.* 15, 27; auch *N. Tr.* 5, 2, 103. — Saussure. *Ann. Chim. Phys.* 13, 259 u. 337; auch *Schw.* 28, 389; 29, 165 und 30, 364; auch *N. Tr.* 5, 1, 221 und 5, 2, 112. — Göbel. *N. Tr.* 5, 2, 16. — Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 48, 430; auch *Schw.* 66, 87. — *Ann. Chim. Phys.* 50, 182 u. 225; auch *Schw.* 66, 73 u. 89; auch *Ann. Pharm.* 5, 5 und 6, 257; auch *N. Tr.* 26, 1, 231. — *J. Pharm.* 21, 191; auch *Ann. Pharm.* 15, 158; auch *J. pr. Chem.* 4, 437. — Dumas u. Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 57, 334; auch *J. pr. Chem.* 4, 386. — Sell u. Blanchet. *Ann. Pharm.* 6, 259. — Blanchet. *Ann. Pharm.* 7, 154. — Kane. *Phil. Mag. J.* 13, 437.

Veränderungen durch Kälte, Luft und Licht: Margueron. *J. Phys.* 45, 136. — Tingry. *J. Phys.* 56, 161. — Seb. Bucholz. *Taschenb.* 1785, 101. — Bizio. *Brugn. Giorn.* 19, 360. — Unverdorben. *Pogg.* 8, 483. — Th. Saussure. *Ann. Chim. Phys.* 49, 225; auch *Pogg.* 21, 370; auch *Ann. Pharm.* 3, 157.

Zersetzung durch Destillation mit erdigen Substanzen: Hasse. *Crell Ann.* 1786, 2, 36 u. 128. — W. B. Trommsdorff *Diss. de oleis essentialibus* etc. Erf. 1766.

Zersetzung durch Salpetersäure: Olaus Borrichius. *Thom. Bartholini Acta med. et philos.* Hafn. 1671. — Fr. Hofmann. Dessen *Opusc. phys. chim.* Lib. 1, Obs. 3. — Geoffroy. *Mém. de l'acad. de Paris* 1726, 95. — Rouelle ebendas. 1747, 43. — Scheele. Dessen *Opusc.* 2, 206. — Hasse. *Crell N. Entdeck.* 9, 42; und *Crell Ann.* 1785, 1, 422. — Kels. *Crell Ann.* 1785, 1. 302. — Gren. *Crell Ann.* 1786, 2, 151. — Dollfuss. *Crell Ann.* 1787, 1, 413. — Proust. *N. Gehl.* 6, 376. — Grotthuss. *N. Gehl.* 8, 709. — Bonastre. *J. Pharm.* 11, 529; auch *N. Tr.* 12, 1, 180.

Wirkung von Schwefelsäure und Salzsäure: HASSE. *Crell Ann.* 1786, 2, 36 u. 128. — ACHARD. Dessen *chem. physische Schriften* 305.
Wirkung des Jods: TUCHEN. Dessen *kurze Uebersicht der wichtigsten Reagentien* S. 56. — WALCKER. *Pogg.* 6, 126. — FLASHOFF, ZELLER. *Br. Arch.* 33, 225 und 36, 257. — WINCKLER. *Repert.* 32, 271 und 33, 185. — GUYOT. *J. scienc. phys.* 5, 230.

Flüchtige, ätherische, wesentliche oder *destillirte Oele im weitesten Sinne* sind organische Verbindungen, theils bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, theils zugleich kleine Mengen von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff haltend, meistens farblos, von 0,627 bis 1,094 spec. Gew., selten etwas schwerer als Wasser, unter — 27 bis + 240° krystallisch, bei höherer Temperatur von dünn öliger Beschaffenheit, in noch höherer Temperatur grösstentheils oder ganz unzersetzt verdampfbar, auf Papier einen vorübergehenden Fettflecken hervorbringend, von eigenthümlichem, meist durchdringenden, theils angenehmen, theils widrigen Geruch und ausgezeichnetem, meist warmen, gewürzhaften Geschmack, mit lebhafter, stark russender Flamme brennbar, sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich.
Ist das flüchtige Oel schon bei 0° flüssig, so heisst es: *flüchtiges Oel im engeren Sinne*, *Elaeopten* (BERZELIUS), *Hygrusin* (BIZIO); schmilzt es erst über 0°, so wird es als *Campher* (NAUMANN, dessen *Chymia medica*, 1751, 1, 238), *Camphorid* (TROMMSDORFF), *Stearopten* (BERZELIUS) oder *Stereusin* (BIZIO) unterschieden.

Geschichte. BOERHAVE sah die flüchtigen Oele als Verbindungen eines harzigen Substrates mit einem besonderen riechenden Principe, *Spiritus Rector, Aroma*, an, das höchst flüchtig, und kaum wägbar sei, und die meisten Gerüche der organischen Körper hervorbringe. Jetzt nimmt man mit GREN und FOURCROY an, den flüchtigen Oelen komme ihr eigenthümlicher Geruch an und für sich zu.
Vorkommen. 1. Im Thierreiche in den Ameisen, dem Bibergeil, der Ambra, der stinkenden Flüssigkeit von *Viverra Putorius* und wahrscheinlich in mehreren andern riechenden thierischen Producten. — 2. Im Pflanzenreiche in sehr grosser Menge in fast allen Pflanzentheilen, wie im Holze und der Rinde des Stammes und der Wurzel; unter der Oberhaut der Blätter, Kelche, Blüthenblätter, Früchte u. s. w.; in den verschiedenen Häuten der Samen; im Zellgewebe der Samenbehälter; selten im Albumen und selbst im Embryo der Samen. WAHLENBERG (*N. Gehl.* 8, 134.) — 3. Im Mineralreich als Steinöl.

Viele flüchtige Oele werden *künstlich gebildet* durch Zersetzung anderer meist organischer Verbindungen. Hierher gehören die durch Hitze, die durch Gährung, die durch Schwefelsäure oder Phosphorsäure und die aus Gusseisen erzeugten flüchtigen Oele.

1. Bei der *trocknen Destillation* der meisten übrigen organischen Verbindungen geht, neben einer wässrigen, eine braune dünnere oder dickere ölige Flüssigkeit über, ein Gemisch von verschiedenen flüchtigen Oelen, Harzen und andern Stoffen. Die hierbei erzeugten Oele heissen *brenzliche, brandige* oder *empyreumatische Oele*, *Pyrelaine* (IV, 71 u. 73). Durch mehrmalige Destillation mit oder ohne Wasser befreit man die brenzlichen Oele vom Harz, und erhält sie farblos und dünnflüssig. Durch Destillation über Kalk oder Kali lassen sich diejenigen, welche keine Verbindungen damit eingehen, von Essigsäure und verschiedenen Brandsäuren befreien; eben so durch Destillation über verdünnte Schwefelsäure von beigemischtem Ammoniak und einigen flüchtigen Alkaloiden, die ebenfalls bei der trocknen Destillation gebildet wurden. So erhält man entweder ein einfaches brenzliches Oel, oder ein Gemisch von mehreren, deren Scheidung bei ihrer Betrachtung im Einzelnen angegeben werden soll.
Auch diese brenzlichen Oele sind theils reine Kohlenwasserstoffe, wie Eupion, theils oxydirte Kohlenwasserstoffe, wie Kreosot; auch sie sind theils Oele im engeren Sinn, wie die eben genannten, theils Campherarten, wie Naphthalin.

Zur Darstellung mancher brenzlichen Oele werden die organischen Verbindungen mit überschüssigem Baryt, Kalk, wasserfreier Phosphorsäure oder Chlorzink destillirt. Erstere zwei Körper dienen, um der organischen Verbindung allen oder den meisten Sauerstoff in Gestalt von Kohlensäure, letztere zwei, um ihn in Gestalt von Wasser zu entziehen.

2. *Durch Gährung erzeugte flüchtige Oele, Fermentolè, Gähröle.* Manche flüchtige Oele scheinen sich erst bei der Weingährung und ähnlichen Zersetzungsprocessen geruchloser Pflanzentheile zu bilden, wie das Fuselöl (welches jedoch ein Alkohol ist) und die Fermentole, welche durch Zusammenstellen von *Hb. Centaur. min.*, *Farfarae*, *Marubii*, *Trifol. fibrini* u. s. w. mit Wasser und Destillation der gegohrenen Masse erhalten werden.

3. *Durch Schwefelsäure erzeugte flüchtige Oele.* Hierher gehört das Weinöl, bei der Destillation von Weingeist mit überschüssigem Vitriolöl erzeugt, das Furfurol und ähnliche Oele, die bei der Destillation von schwach verdünnter Schwefelsäure (theils mit, theils ohne Braunstein-Zusatz) mit Sägespänen, Kleie, Stärkmehl, Zucker u. s. w. übergehen.

4. *Durch Phosphorsäure erzeugte flüchtige Oele.* Pfeffermünzcampher wird bei der Destillation mit Phosphorsäure unter Wasserverlust zu Menthen, und Aethal zu Ceten.

5. Beim Auflösen von Gusseisen in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure entwickelt sich mit dem Dampfe eines Oels beladenes Wasserstoffgas.

6. Auch lässt sich das flüchtige Oel von *Spiraea ulmaria* und *Gaultheria procumbens* künstlich darstellen.

Diejenigen flüchtigen Oele, welche in den Pflanzen und Thieren bereits gebildet (gewöhnlich in Zellen eingeschlossen) vorkommen, gewinnt man nach einer der folgenden 3 Weisen:

1. Durch *Auspressen.* Dieses gelingt bloss bei einigen sehr ölreichen Pflanzentheilen, wie den Schalen von Citronen und Pomeranzen.

2. Durch *Destillation*, meistens unter Zufügung von Wasser. Beim Erhitzen ohne Wasser erfolgt leicht Anbrennen und damit Beimischung von brenzlichem Oel. Man übergiesst entweder die das flüchtige Oel haltenden Stoffe in einer Blase oder Retorte mit Wasser, und destillirt nach hinreichendem Einweichen; oder man bringt sie trocken auf den oberen siebförmigen Boden der Blase, und lässt durch diesen Wasserdämpfe hindurchtreten. Wiewohl der Siedpunct der meisten flüchtigen Oele über dem des Wassers liegt, so verdampfen dieselben dennoch bei 100°, durch die Adhäsion des bei dieser Temperatur bestehenden Wasserdampfs zum Oeldampf veranlasst (I, 235 u. 236). Um jedoch den Siedpunct um einige Grade zu erhöhen, fügt man besonders bei weniger flüchtigen Oelen Kochsalz zum Wasser, wodurch das Verhältniss des übergehenden Oels zum übergehenden Wasser vergrössert wird. In der kalt gehaltenen Kühlröhre oder Vorlage verdichten sich die Dämpfe; das Wasser nimmt so viel Oel auf, als es zu lösen vermag. Entweder ist mehr Oel vorhanden, als zur Sättigung des Wassers nöthig ist, oder nicht. In ersterem Falle scheidet sich Oel für sich ab; in letzterem Falle cohobirt man, d. h. man destillirt das mit Oel beladene Wasser mit einer frischen Menge des Stoffes, der das flüchtige Oel enthält, so dass bei gleicher Wassermenge das Oel verdoppelt wird. Man erhält daher auch eine grössere Ausbeute, wenn man den Pflanzenkörper in der Destillirblase statt mit reinem Wasser mit solchem übergiesst, welches schon zu derselben Destillation diente, und daher mit Oel gesättigt ist. — Erstarrt das übergehende Oel leicht, so darf das Kühlrohr nicht zu stark erkältet werden. — Das sich über oder unter dem Wasser ansammelnde Oel wird von diesem mechanisch geschieden. — Damit diese Scheidung schon während der Destillation grösstentheils von selbst erfolge, hierfür dienen die *Florentiner Flasche* und ähnliche, von Chevallier (*J. Chim. méd.* 2, 66), Brandes (*N. Br. Arch.* 14, 189), Desmarest (*J. Pharm.* 26, 697) und Häusler (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 96) vorgeschlagene Apparate.

Manche Pflanzen liefern nach dem Trocknen mehr Oel, und im frischen Zustande geben sie bei der Destillation mit kaltem Wasser mehr Oel und trübes Wasser; dagegen beim Uebergiessen mit kochendem Wasser und Destil-

liren weniger Oel und klares Wasser. Dieses ist daher abzuleiten, dass sich das Oel sowohl beim Trocknen als beim Uebergiessen mit kaltem lufthaltigen Wasser oxydirt, hierdurch weniger im Wasser löslich wird, damit eine ölärmere trübe Lösung bildet, und sich einem grösseren Theile nach abscheidet. DESMAREST (*J. Pharm.* 19, 163; Ausz. *Ann. Pharm.* 9, 291).

Das durch Destillation erhaltene flüchtige Oel und das mit übergegangene Wasser hat anfangs einen unangenehmen, gleichsam brenzlichen Beigeruch, der aber nach einiger Zeit vergeht.

3. Manche stark riechende Pflanzentheile liefern selbst bei wiederholter Cohobation mit Wasser kein flüchtiges Oel, wohl weil es zu wenig beträgt, oder leichter in Wasser löslich, oder geneigter ist, sich durch Einwirkung von Luft und Wärme zu zersetzen. So die Blüthen von mehreren *Narcissus*- und *Hyacinthus*-Arten; von *Polyanthes Jonquilla, Viola odorata, Jasminum off., Philadelphus coronarius, Tilia europaea, Reseda odorata, Heliotropium europaeum.* Solche Blüthen, zwischen mit reinem Olivenöl getränkte Baumwolle geschichtet, theilen dem fetten Oel ihren Wohlgeruch mit.

Es ist bei einigen derselben gelungen, das riechende Princip mittelst Aethers für sich zu gewinnen. ROBIQUET (*J. Pharm.* 21, 334) zog die frischen Corollen von *Polyanthes Jonquilla* im Verdrängungstrichter mit Aether aus, schied die obere gelbe ätherische Schicht von der unteren wässrigen, destillirte von der oberen den Aether gelinde ab, und erhielt als Rückstand gelbe Krystallwarzen nebst einer Mutterlauge, welche beim Verdunsten an der Luft ein stark und angenehm nach Jonquillen riechendes Oel liess. Die Krystallwarzen zeigten sich nach der Reinigung als ein geruchloser Campher, und es schien ROBIQUET, als wenn das riechende Oel sich an der Luft in diesen Campher verwandelte. — Aehnlich verhielten sich Blüthen von *Philadelphus, Tilia* und *Reseda*, von L. A. BUCHNER (*N. Br. Arch.* 8, 70) nach der ROBIQUET'schen Weise behandelt.

4. Auch die weniger leicht verdampfbaren flüchtigen Oele, besonders die Campherarten, zieht man häufig durch Weingeist oder Aether aus, aus denen sie sich beim Abdampfen oder Erkälten abscheiden.

Manche Schleimharze, wie Myrrhe, liefern das in ihnen enthaltene Oel bei der Destillation mit Wasser nicht, oder sehr unvollständig, weil es durch schleimige Theile eingehüllt ist. Man ziehe solche Schleimharze gepulvert 3mal mit ihrer gleichen Menge kalten Weingeists unter öfterem Schütteln und längerem Hinstellen aus, giesse die filtrirte Tinctur in eine tubulirte Retorte, deren 2 Oeffnungen man offen lässt, bis bei 12 — 21° in einigen Monaten der meiste Weingeist verdunstet ist (beim Erwärmen würde auch Oel verdunsten), übergiesse den terpenthinartigen Rückstand mit Wasser, und destillire nach 12 Stunden, so geht das Oel reichlich über. BONASTRE (*J. Pharm.* 17, 108; auch *N. Tr.* 24, 1, 270).

Durch eine dieser 3 Darstellungsweisen erhält man selten ein einfaches flüchtiges Oel, sondern gewöhnlich ein Gemisch von 2 oder mehreren. Das flüchtigere und leichtere von diesen ist gewöhnlich ein reines Hydrocarbon, das andere entweder ein sauerstoffhaltendes Oel oder eine Campherart. Diese unterscheiden sich theils durch ihren verschiedenen Schmelzpunct; so hält oft ein flüchtiges Oel im engeren Sinn eine Campherart gelöst, welche beim Erkälten heraus krystallisirt, besonders wenn man durch Erwärmen einen Theil des flüchtigen Oels (welches leichter verdampfbar ist) verjagt hat. Theils unterscheiden sie sich durch ihre verschiedene Flüchtigkeit; destillirt man ein solches Gemisch, so liegt anfangs der Siedpunct niedrig, steigt aber im Verhältnisse, als das flüchtigere Oel im Rückstand abnimmt, bis endlich, nachdem dieses völlig übergegangen ist (nebst einem grossen Theile des fixeren Oels), der Siedpunct nicht weiter steigt, sondern sich gleich bleibt. In solchen Fällen ist in der Regel das flüchtigere Oel bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, während das fixere zugleich etwas Sauerstoff hält. Ersteres lässt sich über schmelzendem Kalihydrat unzersetzt destilliren; das sauerstoffhaltende Oel dagegen verwandelt sich hierbei durch weitere Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser des Kalihydrats unter Was-

serstoffgasentwicklung in eine Säure, die beim Kali zurückbleibt. Um daher aus einem solchen Gemische das sauerstofffreie Oel zu erhalten, destillirt man es theilweise, wobei das meiste fixere Oel zurückbleibt, und lässt das zuerst Uebergegangene langsam durch den Tubus zum Kalihydrat tröpfeln, welches in einer Retorte im Schmelzen erhalten wird; so geht bloss das sauerstofffreie Oel über. vgl. GERHARDT u. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 61).

Sollte ein flüchtiges Oel durch längere Einwirkung der Luft zum Theil in Harz verwandelt sein, so lässt es sich von diesem durch Destillation mit Wasser befreien. — Von anhängender Feuchtigkeit befreit man es durch längeres Schütteln und Zusammenstellen mit Chlorcalcium und Abgiessen.

Verfälschungen der flüchtigen Oele im engern Sinne.

I. *Mit fettem Oel.* — 1. Sie geben auf Papier einen, selbst bei längerem Erwärmen auf 100°, bleibenden Fettflecken. — 2. Sie lassen, mit Wasser destillirt, das flüchtige Oel übergehen, während das fette Oel zurückbleibt, und besonders auf seine Verseifbarkeit durch Kali geprüft werden kann. — 3. Bei ihrem Auflösen in der 3fachen Menge von 80procentigem Weingeist bleibt das meiste fette Oel ungelöst.

II. *Mit Weingeist.* — 1. Bei grösserem Weingeistgehalt wird der meiste Weingeist durch Wasser unter milchiger Trübung entzogen. Man schüttle daher in einer 4 Zoll langen calibrirten Proberöhre gleiche Maasse Wasser und Oel, und bemerke die Volumabnahme des letzteren. LIPOWITZ (*N. Br. Arch.* 29, 232). — Das ausgeschiedene Oel hält immer noch Weingeist, daher lässt sich aus dem veränderten Volum nicht genau die Weingeistmenge berechnen. — 2. Ein Gemisch aus 5 Th. Terpenthinöl und 1 Th. Weingeist trübt sich nicht bei Wasserzusatz, und tritt bloss bei wiederholtem Schütteln mit frischen Wassermengen den meisten Weingeist an das Wasser ab. Man bemerkt, wie es, auf Wasser gegossen, diesem den Weingeist in Streifen mittheilt. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 19, 279; auch *Schw.* 35, 438). — 3. Das Gemisch, mit Wasser destillirt, lässt den Weingeist gleich im Anfange übergehen, und dieses erste Destillat, durch Rectification concentrirt, liefert Weingeist, durch Geruch, Geschmack, Dichte, Siedpunct und Flamme leicht zu erkennen. — 4. Eine calibrirte Röhre, zu $^2/_3$ mit dem Oel gefüllt, wird mit staubfreien Stücken von Chlorçalcium 5 Minuten lang auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln erhitzt. Nach dem Erkalten zeigen sich die Chlorcalciumstücke unverändert, wenn kein Weingeist vorhanden ist; bei wenig Weingeist zeigen sie sich efflorescirt und zusammengebacken, bei mehr Weingeist sind sie mit diesem zu einer Schicht zerflossen, und die darüber befindliche Oelschicht hat um so mehr abgenommen, je mehr der Weingeist betrug. Es ist gut, anfangs nur wenig Chlorcalcium hinzuzufügen, damit, wenn nur wenig Weingeist vorhanden ist, die Veränderungen des Chlorcalciums nicht unbemerkbar werden. BORSARELLI (*J. Pharm.* 26, 1, 29). Ein Gemisch von 480 Gran Citronenöl und 15 Gran Weingeist verwandelt 3 Gran Chlorcalcium bei dieser Methode in eine Flüssigkeit. BRANDES (*N. Br. Arch.* 24, 113). Einigen Oelen, wie dem Senföl, entzieht das Chlorcalcium jedoch nur schwierig den Weingeist. LIPOWITZ. — 5. Weingeisthaltendes Oel nimmt kleine Mengen von Wasser beim Schütteln ohne alle Trübung in sich auf. HERZOG (*N. Br. Arch.* 28, 16). — 6. Kalium oxydirt sich im Oel unter Gasentwicklung um so schneller, je mehr es Weingeist hält. Ein Stück Kalium von der Grösse des *Semen Psyllii* muss sich in einem Tropfen reinen Oels über 5 Minuten halten; bei $^1/_{25}$ Weingeistgehalt verschwindet es in weniger als 5 Minuten, bei $^1/_4$ in weniger als 1 Minute, wobei es sich als ein glänzendes geschmolzenes Metallkügelchen umhertreibt, bis es oxydirt ist. BÉRAL (*J. Chim. méd.* 3, 381; auch *Berl. Jahrb.* 29, 2, 185). Auf diese Weise lässt sich $^1/_4$ Weingeist mit Sicherheit erkennen, $^1/_{12}$ weniger sicher, $^1/_{40}$ nicht sicher; wenn der Weingeist $^1/_{12}$ oder weniger beträgt, so schmilzt das Kalium nicht mehr zu einem Kügelchen zusammen, zeigt aber noch stärkere Gasentwicklung, als im reinen Oel. Auch kann die Oxydation des Kaliums vom Gehalt des Oels an Wasser, nicht an Weingeist herrühren.

Pleischl (*Zeitschr. Phys. v. W.* 2; 308); Lipowitz. Ohne Zweifel hängt die verschieden schnelle Oxydation des Kaliums auch von der Natur des Oels ab, je nachdem es Sauerstoff hält oder nicht. — 7. Das reine flüchtige Oel, mit einem gleichen Maasse Olivenöl zusammengeschüttelt, gibt ein klares Gemisch, das weingeisthaltige gibt ein trübes, unter Ausscheidung von Weingeist. Righini (*J. Chim. méd.* 20, 351).

III. *Verfälschung kostbarer Oele mit Terpenthinöl.* — 1. Geruch, besonders beim Reiben zwischen den Händen, oder nach dem Anzünden und Ausblasen. — 2. Da das Terpenthinöl im wasserhaltigen Weingeist schwieriger löslich ist, als viele andere Oele, so schüttle man das verdächtige Oel mit gleichen Theilen 80procentigem Weingeist. Bei Gehalt an Terpenthinöl, Anisöl und Fenchelöl erfolgt keine vollständige Lösung. — 3. Das Terpenthinöl vermischt sich viel leichter mit fetten Oelen, als Majoran-, Lavendel-, Spick-, Salvei-, Pfeffermünz- oder Wermuth-Oel. Schüttelt man daher 3 Gramm des verdächtigen Oels mit 3 Gramm Mohnöl, und das Gemisch bleibt milchig, so ist das Oel nicht mit Terpenthinöl gemischt, denn schon eine kleine Menge desselben bewirkt die Bildung eines klaren Gemisches. Bei Thymian- und Rosmarinöl passt diese Methode nicht. Mero (*J. Chim. méd.* 21, 93). — 4. Viele flüchtige Oele lösen das Sandelroth auf, Terpenthinöl nicht; eine Beimischung desselben wird daher die lösende Kraft des andern Oels schwächen. Voget (*Ann. Pharm.* 6, 42). — 5. Das Terpenthinöl gibt mit Jod lebhafte Erhitzung und Verpuffung; viele andere Oele nicht; sind aber diese nur mit wenig Terpenthinöl gemischt, so verpuffen sie ebenfalls bei der Berührung mit Jod. Tuchen.

Die sauerstofffreien flüchtigen Oele bilden die specifisch leichtesten organischen Verbindungen; ihre Dichte geht von 0,627 (flüchtigstes Brenzöl) bis 0,921° (Heveen); das spec. Gew. der sauerstofffreien Campherarten geht von 0,870 (Paraffin) bis 1,048 (Naphthalin). Die sauerstoffhaltenden flüchtigen Oele und Campherarten haben eine Dichte von ungefähr 0,800 bis 1,100. — Der Gefrierpunct der flüchtigen Oele im Allgemeinen liegt bald unter 0° und ist zum Theil sehr niedrig und daher noch unbekannt, flüchtige Oele im engeren Sinne; bald über 0°, Campherarten, von welchen das Phänen schon bei + 6°, das Chrysen erst bei 240° schmilzt. — Im festen Zustande sind die flüchtigen Oele im weiteren Sinne krystallisch, im geschmolzenen von dünnöliger Consistenz. — Sie sind farblos; gelbliche oder bräunliche Färbung kann von beigemischtem Harz herrühren; die Oele einiger Syngnesisten sind wohl durch Gehalt an einem flüchtigen blauen Farbstoff blau oder grün gefärbt. — Sie besitzen eine starke lichtbrechende Kraft. — Der Siedpunct sauerstofffreier Oele findet sich auf der Tafel (IV, 136 u. 137), wonach er bei den Oelen zwischen — 10° (flüchtigstes Brenzöl und 260° (Copaivaöl), und bei den Campherarten zwischen 86 (Phänen) und 380° (Paraffin) liegt; der Siedpunct der sauerstoffhaltenden Oele liegt vergleichungsweise höher, wie die Tafel (IV, 56) einige Beispiele liefert. Die meisten flüchtigen Oele im engeren Sinne sieden bei 150 bis 200°, Copaivaöl bei 260° und mehrere Campherarten erst zwischen 300 und 400°. Hierbei gehen die sauerstofffreien Verbindungen, wenn die Luft abgehalten ist (welche einen Theil des Oels verharzen kann), unzersetzt über; die Sauerstoff-haltenden, deren Siedpunct hoch liegt, können dagegen hierbei eine theilweise Zersetzung erleiden.

Die hierher gehörenden flüchtigen Verbindungen sind durch starken theils angenehmen, theils widrigen Geruch ausgezeichnet, und bilden das riechende Princip sehr vieler Pflanzentheile und einiger Thiertheile. — Die flüchtigen Oele sind theils geschmacklos, theils von feurigem gewürzhaften, theils von scharfem Geschmack und dann auch von scharfer Wirkung.

Nach Liebig (*Chim. org.* 2, 308) scheinen die flüchtigen Oele einen um so stärkeren Geruch zu verbreiten, je rascher sie sich an der Luft oxydiren. Destillirt man in einem luftleeren oder mit kohlensaurem Gas gefüllten Apparate sauerstofffreie flüchtige Oele, z. B. Terpenthinöl, Wachholderöl und Citronenöl, über frisch gebranntem Kalk, so lassen sie sich kaum noch durch

den Geruch unterscheiden; aber durch einiges Aussetzen an die Luft, besonders wenn man Papier mit ihnen tränkt, erhalten sie ihren charakteristischen Geruch wieder.

Die flüchtigen Oele scheinen ihren Geruch bloss bei Gegenwart von Feuchtigkeit äussern zu können. Mit flüchtigem Oel befeuchtetes Papier, stark getrocknet, riecht nicht mehr, erhält aber an der Luft, oder schneller beim Befeuchten mit einigen Tropfen Wasser seinen Geruch wieder. Eben so verlieren *Flores Rosarum*, *Sambuci* oder *Verbasci* bei scharfem Trocknen allen Geruch, der aber an der feuchten Luft zurückkehrt. J. A. Buchner (*Repert.* 15, 57). — Trocknet man Veilchen bei 25 bis 50° unter einer Chlorcalcium haltenden Glocke, so behalten sie ihre blaue Farbe, verlieren aber ihren Geruch, der jedoch beim Befeuchten mit Wasser sich vollständig wieder einstellt. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 235).

Das kalte Infus von Rosen, Pomeranzenblüthe, Lindenblüthe oder Hollunderblüthe erhält durch Zusatz von Schwefelsäure einen viel lebhafteren Geruch; auch ertheilt Schwefelsäure dem geruchlosen Absud von Galläpfeln, wilden Kastanien, Gerste und gelbem und rothem Sandelholz eigenthümliche Gerüche. Man erhält ein viel kräftiger riechendes Wasser, wenn man Rosen (bei denen es schon Albertus magnus empfahl), Hollunder, Lindenblüthe oder Nelken mit Wasser und Schwefelsäure, als wenn man sie bloss mit Wasser destillirt. Man kann den flüchtigen Oelen durch schickliche Behandlung mit ätzenden Alkalien und andern Mitteln ihren Geruch und feurigen Geschmack völlig entziehen. Sie sind daher als Verbindungen eines geruchlosen Oels mit einer Säure zu betrachten, welche den Geruch und den brennenden Geschmack des ganzen Oels besitzt. Manche flüchtige Oele liefern 2 Säuren, eine flüssige und eine krystallische. Couerbe (*J. Pharm.* 15, 598; 19, 542; letzteres auch *Pogg.* 31, 525). — Couerbe hat bis jetzt sein Versprechen, diese Ansicht durch genaue Angaben zu beweisen, und dadurch gegründete Zweifel zu heben, nicht gehalten.

Die wichtigeren *Zersetzungen* der flüchtigen Oele bestehen in Folgendem:

1. Solche, deren Siedpunct hoch liegt, zersetzen sich theilweise bei der Destillation für sich unter Rücklassung von Kohle, während sie sich bei der Destillation mit Wasser, oder bei gelindem Erhitzen an der Luft unzersetzt verflüchtigen lassen. Aber auch leichter verdampfbare Oele, mit erdigen Substanzen, wie Thon, Kreide, Sand u. s. w. gemengt, die mechanisch ihre Verflüchtigung aufhalten, werden bei der Destillation theilweise zersetzt unter Bildung von brennbarem Gas und Kohle; halten sie Sauerstoff, so kann zugleich Wasser, Kohlenoxyd, Essigsäure u. s. w. entstehen. Leitet man den Dampf eines flüchtigen Oels durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in brennbares Gas und Kohle, die bald flatterrussartig, bald glänzend, dicht und schwer verbrennlich ist; der Theil des Oels, der unzersetzt durchgegangen ist, zeigt sich oft in seinen Eigenschaften, wie im Siedpunct verändert — 2. Das flüchtige Oel ist leicht entzündlich, und verbrennt mit heller, stark russender Flamme. — Lässt man den Dampf der flüchtigen Oele bei einem Druck von 1 bis 6 Centimeter Quecksilberhöhe aus einer feinen Spitze ausströmen, so entzündet er sich erst einige Centimeter von der Spitze, nachdem er sich schon mit 4 bis 5 Maassen Luft gemengt hat, und brennt dann mit glänzender, nicht mehr russender Flamme, zur Beleuchtung dienlich. Busson-Dumaurier u. Ronn (*Compt. rend.* 16, 1164). — Das flüchtige Oel unterhält gleich dem Weingeist die Lampe ohne Flamme. Karmarsch (*Gilb.* 75, 83). Hierbei entwickeln Bernstein-, Anis-, Wachholder-, Sevenbaum-, Rosmarin-, Pfeffermünz-, Dosten-, Muskatnuss-, Zimmet- und Nelken-Oel saure Dämpfe. Miller (*Ann. Phil.* 28, 21). — Ein glühender Platinschwamm, auf gemeinen Campher gelegt, glüht fort, und bohrt sich tief ein. Gm. — 3. In nicht fest verschlossenen Gefässen bei Mittelwärme der Luft ausgesetzt, absorbirt das flüchtige Oel im engeren Sinne Sauerstoffgas, wird zum Theil zuerst durch Bildung von Benzoesäure, Zimmetsäure, Essigsäure oder andern organischen Säuren Lackmus röthend, dann immer durch Bildung von Harz zähe, schwächer riechend, und geht aus dem Farblosen in das Gelbe und Rothbraune, aus dem Blauen in das Braune über; das so ver-

änderte flüchtige Oel zerfällt durch Destillation in reines Oel und in zurückbleibendes Harz. — Die Absorption von Sauerstoffgas geht bei den verschiedenen Oelen verschieden schnell von statten. Sie erfolgt in den ersten Tagen langsam, dann immer rascher, bis sie wieder abnimmt und nach mehreren Monaten unmerklich wird. Dabei haucht das Oel, besonders gegen das Ende, etwas kohlensaures und noch weniger Wasserstoffgas aus. Hierbei entsteht eine kleine Menge von sehr saurem Wasser, welches vom verharzten Oele lose gebunden ist, sich aber beim Erwärmen, sowie beim Aussetzen an die Sonne abscheidet. — Steinöl absorbirt fast gar kein Sauerstoffgas, und bildet daher weder Säuren noch Harz. Th. Saussure. — Schon Fourcroy beobachtete die Bildung von Säure und Wasser. — Die Oele von *Valeriana off.*, *Artemisia Absinthium*, *Carum Carvi*, *Juniperus communis*, *Citrus Aurantium* u. *medica*, *Melissa off.*, *Dracocephalum Moldavica*, *Mentha piperita* u. *crispa*, *Origanum vulgare* u. *Majorana*, *Salvia off.*, und *Laurus Cinnamomum*, *Cassia* u. *Sassafras*, die sich in frischem Zustande neutral zeigen, reagiren, der Luft in dünnen Lagen dargeboten, nach einigen Tagen bis Monaten stark sauer, durch Bildung einer krystallischen Säure, und zeigen sich dabei noch flüssig. Hierauf erst verdicken sie sich durch Bildung von Harz und Essigsäure, die sich mit stechendem Geruch entwickelt, und in eingeschlossenem Luftraume über den Oelen befindliches Kalihydrat in essigsaures Kali verwandelt, so wie sich auch durch erzeugte Kohlensäure kohlensaures Kali bildet. Das Chamillen-, Anis-, Fenchel-, Rosen- und Terpenthinöl dagegen erhält anfangs keine saure Reaction, sondern erst bei seiner Verharzung durch gebildete Essigsäure. Bizio. — Die bei manchen Oelen im Anfange, oft reichlich entstehende krystallische Säure ist je nach dem Oel von verschiedener Natur; in einigen Fällen hat sie sich als Benzoesäure und als Zimmetsäure erwiesen. — Beim Hindurchleiten von Sauerstoffgas durch die Oele erfolgt ebenfalls Säurebildung; am schnellsten, wenn sie in Wasser vertheilt sind; so wie auch die Auflösungen derselben in Wasser an der Luft sauer werden. — Nach Unverdorben (*Pogg.* 8, 483) verwandeln sich die flüchtigen Oele bei ihrer Verdickung an der Luft: 1) in ein schwierig verdampfbares Oel von geringem Geruche; 2) in ein, in Kali lösliches, Harz; 3) in ein, nicht in Kali lösliches, Harz; 4) in eine, nicht in Wasser lösliche, ölartige Säure, leichter als Wasser, von süssem stechenden Geruch; beim Hindurchleiten der flüchtigen Oele durch eine glühende Röhre erhält man dieselben Producte, nur in grösserer Menge. — Die Verdickung erfolgt bei den verschiedenen Oelen verschieden schnell. — 4. Eine ähnliche Zersetzung, wie durch Luft, erleidet auch das Oel, wenn man es in Berührung mit Salpetergas bringt, welches dasselbe reichlich verschluckt, Priestley; wenn man es mit Kupferoxyd oder Bleihyperoxyd kocht, wobei sich Wasser bildet, A. Vogel; wenn man es mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder mit Sublimat digerirt, wobei diese Körper in Oxydulsalz und Kalomel verwandelt werden, Margueron. Auch wird das flüchtige Oel durch Doppelt-Chlorzinn und Fünffach-Chlorantimon verharzt, wobei aus letzterem oft das Metall reducirt wird. Auch verdicken sich die leicht an der Luft verharzbaren Oele sogleich beim Schütteln mit warmem concentrirten 3fach schwefelsauren Eisenoxyd. Berzelius. — 5. Das flüchtige Oel absorbirt Chlorgas unter Wärmeentwicklung, und verwandelt sich in eine zähe Materie. Thénard. Häufig bildet sich hierbei Salzsäure, unter Substitution von Wasserstoff durch Chlor. Das Brom zeigt ähnliche Wirkungen. Laurent. — 6. Manche flüchtige Oele im engeren Sinne treten an Iod den Wasserstoff so rasch und unter solcher Wärmeentwicklung ab, dass eine von violetten und gelben Dämpfen begleitete Explosion erfolgt. So das Terpenthinöl, Wachholderöl, Sevenbaumöl, Citronenöl, Rosmarinöl und Lavendelöl. Es bleibt ein verdicktes Oel, oder ein saures braunes Harz. Durch Aelterwerden verlieren solche Oele die Eigenschaft, mit Iod zu verpuffen. — Andere Oele lösen das Iod ruhig mit oder ohne Wärmeentwicklung auf, und bilden damit ein braunes dickliches Oel, oder ein weiches oder hartes Harz, unter Ausscheidung einer braunen Flüssigkeit, welche Hydriod hält. So das *Oleum Cinnamomi*, *Sassafras*, *Caryophyllorum*, *Rutae*, *Tanaceti*, *Carvi*, *Foeniculi*, *Menthae piperitae* u. *crispae* und das *Oleum animale Dippelii*. Tuchen, Walcker, Flashoff, Zeller,

Winckler. — 7. Rauchende Salpetersäure zersetzt das flüchtige Oel im engeren Sinne meistens sehr rasch unter Gasentwicklung und unter oft bis zur heftigsten Entflammung steigender Erhitzung; diejenigen flüchtigen Oele, die sich nicht durch rauchende Salpetersäure entzünden lassen, gerathen meistens in Flamme, wenn man derselben $\frac{1}{2}$ Vitriolöl zusetzt. Nach der Entzündung bleibt Kohle; erfolgte jedoch keine Entzündung, so bleibt ein weiches bitteres, auch nach langem Waschen mit Wasser noch Untersalpetersäure haltendes Harz und eine gelbe oder braune saure Flüssigkeit, aus welcher Wasser noch harzige Substanz absondert. Die Campherarten werden nicht so rasch zersetzt; mehrere von ihnen und von den übrigen flüchtigen Oelen werden durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure theils in eigenthümliche Säuren (Benzoesäure, Anissäure), theils auch in Oxalsäure verwandelt. — Beim Vermischen mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ concentrirter Salpetersäure färben sich mehrere Oele gelb; andere erst blassroth, dann lebhaft roth und nach 24 Stunden braun; noch andere schön violett. Bonastre (*J. Pharm.* 15, 663). — 8. Vitriolöl mischt sich mit den meisten flüchtigen Oelen im engeren Sinne, unter Erhitzung und Entwicklung schwefliger Säure und eines nach Erdbeeren riechenden flüchtigen Oels (wohl Eupion), zu einer braunen dicken Flüssigkeit, aus welcher Wasser in manchen Fällen eine isomere Verbindung (z. B. Anisoin aus Anisöl), in andern Fällen eine braune saure Verbindung ausscheidet, die sich theils als künstlicher Gerbstoff, theils als ein saures Harz verhält, in Weingeist und Alkalien, und etwas in Wasser löslich; beim Erhitzen der schwefelsauren Auflösung wird die Masse verkohlt. Auch Campherarten, die sich in kaltem Vtriolöl unzersetzt zu lösen pflegen, verkohlen sich beim Erhitzen. — Einige sauerstofffreie flüchtige Oele, wie Eupion und Paraffin, mischen und verändern sich nicht mit kaltem Vitriolöl. Noch andere lösen sich in kaltem Vitriolöl zu einer gepaarten Säure, wie Ceten und Naphthalin. — Wegen der eigenthümlichen Färbung verschiedener Oele durch kaltes Vitriolöl vgl. Gaultier de Claubry (*J. Phys.* 81, 69). — 9. Auf bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Oele sind Kalium und Kali ohne alle Wirkung.

Verbindungen. — A. Das flüchtige Oel im engeren Sinne und viele Campherarten lösen sich ein wenig in Wasser auf, etwa zu $\frac{1}{1000}$; sauerstoffhaltende reichlicher als sauerstofffreie. Man stellt diese Lösung seltener durch Schütteln von flüchtigem Oel mit Wasser dar, gewöhnlicher durch Destillation von Wasser mit Stoffen, die flüchtiges Oel enthalten. *Destillirte Wässer, Aquae destillatae.* Die Auflösung ist wasserhell, oder, bei Ueberschuss von Oel, welches darin lange suspendirt bleibt, trübe; sie besitzt den Geruch und Geschmack des flüchtigen Oels. Durch Schütteln mit fettem Oel, Davies (*J. Pharm.* 9, 16), so wie mit Aether, wird dem Wasser das flüchtige Oel entzogen, welches dann beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft grösstentheils zurückbleibt. Soubeiran (*J. Pharm.* 17, 620; 19, 50). — Durch Sättigen des Wassers mit Kochsalz wird die Ausscheidung eines grossen Theils des Oels bewirkt. So bei *Aqua Foeniculi, Menthae piperitae* und *Cinnamomi* und bei Wasser, welches Primelcampher gelöst enthält. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 9, 241).

Um den Gehalt eines destillirten Wassers an flüchtigem Oel zu bestimmen, füge man zu $\frac{1}{2}$ Unze desselben ein wenig Stärkekleister, dann unter Schütteln so lange von einer Lösung von 1 Gran Iod in 500 Gran Weingeist und 1500 Gran Wasser, bis das Oel keinen Wasserstoff mehr an das Iod abtritt, bis daher die Bläuung des Stärkmehls durch das frei bleibende Iod beginnt. Doch ist zu beachten, dass das Oel je nach seiner Natur einer verschiedenen Menge von Iod seine bläuende Eigenschaft benimmt; so ist gleich viel Iod nöthig, wenn es 24 Unzen mit Kleister versetztes Wasser zu bläuen anfangen soll, das Wasser halte 0,53 Gran Rosenöl, oder 2,6 Gr. Fenchelöl, oder 3,6 Gr. Krausemünzöl, oder 5,3 Gr. Pfeffermünzöl, oder 20 Gr. Cassienzimmtöl gelöst. Das Rosenöl gibt also beinahe 40mal so viel Wasserstoff an das Iod ab, als eine gleiche Menge Zimmtöl. Gruner (*Jahrb. prakt. Pharm.* 7, 304).

Das im Wasser enthaltene Oel wird bei Luftzutritt allmälig, besonders

an warmen Orten, in Säure und Harz verwandelt, und durch Chlor sogleich als eine harzige Materie gefällt. Während sich ein destillirtes Wasser im Keller bei 10 bis 12° lange hält, wird es bei 25 bis 30° schon in 8 Tagen sauer, besonders schnell in der Sonne; dabei verliert das Wasser nichts oder wenig von seinem eigenthümlichen Geruche. Am schnellsten und stärksten säuert sich *Aqua Melissae*, dann *Rosarum*, *Sambuci* und *Chamomillae*, während *Aqua Hyssopi* und *Menthae crispae* u. *piperitae* unverändert bleibt. Flashoff (*N. Tr.* 11, 1, 294; *Br. Arch.* 21, 222). — Hält das destillirte Wasser etwas Weingeist beigemischt, so bildet sich in ihm schnell viel Essigsäure. Warington (*Phil. Mag. J.* 26, 574).

Das Schleimig-, Geruchlos- und Stinkend-Werden mehrerer destillirten Wässer in gut verschlossenen Flaschen, während sie sich in leicht bedeckten halten, scheint von, bei der Destillation herübergerissenen, schleimigen und eiweissstoffartigen Theilen herzurühren, welche bei ihrer Fäulniss dem flüchtigen Oel etwas Sauerstoff entziehen, oder an dasselbe etwas Wasserstoff abtreten, und es dadurch geruchlos machen, daher solche Wässer an der Luft oft wieder ihren Geruch erhalten. — Dasselbe Himbeerwasser verdirbt beim Tageslicht in 4 Wochen in einer Flasche aus farblosem Glase, und zeigt sich in einer Flasche von pomeranzengelbem Glase nach einem Jahre noch unverändert; ein Beweis vom Einfluss des Lichtes. Hänle (*Repert.* 67, 392). — Die aus den destillirten Wässern sich absetzenden weissen Flocken bestehen aus Pflanzen. Simonin. Der sich hierbei ausscheidende bald weisse, bald braune Schleim löst sich weder in Weingeist, noch in kochendem Kali, und zeigt sich unter der Linse als ein Conglomerat von feinen confervenartigen Fasern, der Essigmutter vergleichbar. Gruner. — Nach Büchner (*Br. Arch.* 7, 284) halten sich in verschlossenen Gefässen am besten: *Aqua Rosarum*, *Menthae piperitae*, *Cinnamomi*; weniger gut: *Aqua Chamomillae*, *Foeniculi*, *Naphae*, *Menthae crispae*, *Hyssopi*, *Cerasorum*; am schlechtesten: *Aqua Valerianae*, *Rutae*, *Sambuci*, *Tiliae*, *Rubi Idaei*, *Petroselini*, *Melissae*, *Salviae*; wenn man jedoch solche Wässer noch einmal destillirt, so lange noch mit Oel beladenes Wasser übergeht, so erhält man ein Destillat, das sich in verstopften Flaschen 4 Jahre und länger unversehrt hält. — Man lasse das destillirte Wasser mit dem übergegangenen Oele noch einige Tage unter öfterem Schütteln in Berührung, filtrire es in Arzneigläser von ½ bis 1 Pfund Inhalt, verbinde diese mit feuchter Blase, bringe sie nach der Appert'schen Methode (IV, 90) in Wasser, welches im Kessel zum Kochen erhitzt wird, und überbinde nach dem Erkalten die Blase mit Papier. So hält sich sogar Himbeerwasser 8 Jahre lang. Wend (*Jahrb. prakt. Pharm.* 1, 35).

Einige Hydrocarbone, wie Terpenthinöl, verwandeln sich über Wasser, unter Aufnahme seiner Bestandtheile, in Campherarten.

B. Die flüssigen flüchtigen Oele verschlucken kleine Mengen von Kohlenoxydgas, kohlensaurem Gas, Stickoxydulgas, grössere von schwefligsaurem, Hydrothion- oder Fluorsilicium-Gas.

Sie lösen in der Wärme ziemlich viel *Phosphor* auf zu einer im Dunkeln leuchtenden Flüssigkeit, aus der beim Erkalten der meiste wieder anschiesst.

Sie lösen in der Wärme etwas *Schwefel*, der beim Erkalten wieder herauskrystallisirt; längere Zeit mit Schwefel gekocht, vereinigen sie sich im zersetzten Zustande mit grösseren Mengen des Schwefels zu einer braunen, schmierigen, stinkenden Masse, dem *flüchtigen Schwefelbalsam*, welcher bei noch längerem Erhitzen schnell viel Hydrothiongas entwickelt. — Auch die meisten Campherarten lassen sich mit etwas Phosphor und Schwefel zusammenschmelzen.

Schwefelkohlenstoff mischt sich nach allen Verhältnissen mit den flüssigen Oelen und löst die Campherarten auf.

C. Mehrere flüssige Oele und Campherarten verschlucken unter Wärmeentwicklung und reichlich das *salzsaure Gas*, theils ölartige, theils campherähnliche Gemische bildend, in welchen sich das Chlor durch Silberlösung nicht nachweisen lässt. — Gegen *Hydrobromgas* verhalten sie sich ähnlich. — Mehrere sind unter Wärmeentwicklung mit Chlorphosphor und Chlorschwefel verbindbar.

D. Nur wenige Oele, welche Sauerstoff halten, und denen ein schwach saurer Charakter zukommt, nämlich Kreosot, Nelkenöl und Pimentöl, absorbiren reichlich *Ammoniakgas*, lösen sich in wässrigen *Alkalien*, und bilden mit diesen und andern Basen salzartige Verbindungen, in welchen ihr Geruch aufgehoben ist.

Das flüssige Oel löst in der Kälte *Kupferoxyd*, welches beim Erhitzen reducirt wird, A. Vogel; es löst leicht *Bleioxyd*, Schweitzer; es mischt sich mit *Chlorarsen* und *Fluorarsen;* es entzieht der wässrigen Aetzsublimatlösung den *Sublimat*, wodurch es dick und starr wird, und der wässrigen Chlorgoldlösung das *Chlorgold*, aus welchem sich dann im Lichte das Gold ausscheidet.

E. Das flüssige Oel mischt sich leicht mit *Blausäure*, entzieht dieselbe dem Wasser, und gibt ein sich nicht freiwillig zersetzendes Gemisch, specifisch schwerer als Wasser. Ittner. Es absorbirt einige Maasse *Cyangas* und löst leicht *Jodcyan*.

F. Viele flüssige Oele und Campherarten sind mit einigen *organischen Säuren*, wie Essigsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Camphersäure, Korksäure und den fetten Säuren mischbar. Concentrirte Essigsäure löst viele flüssige Oele und Campherarten auf. Fourcroy u. Vauquelin (*Scher. J.* 5, 282), Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 19, 279). Essigsäure, welche flüchtige Oele gelöst hält, reducirt in der Siedhitze das salpetersaure Quecksilberoxydul oder Silberoxyd, jedoch langsamer, als die Ameisensäure. Walcker.

G. Das flüssige Oel ist in *Weingeist* leicht löslich, und mischt sich mit absolutem meistens in jedem Verhältniss. Nach Saussure steigt die Löslichkeit der verschiedenen Oele mit dem Sauerstoffgehalt, daher auch dasselbe Oel um so leichter löslich ist, je länger es der Luft dargeboten gewesen war. Man erhält solche Lösungen auch durch Destillation von Pflanzentheilen, welche flüchtiges Oel halten, mit Weingeist und wenig Wasser, durch welches das Anbrennen gegen das Ende der Destillation verhütet wird. Zu diesen Lösungen gehören viele *Spiritus* der Apotheken, so wie die *wohlriechenden Wässer*, wie *Eau de Cologne*, *Eau de Lavande* u. s. w. — Auch die meisten Campherarten lösen sich leicht in Weingeist; nur wenige schwierig. Alle diese Lösungen brennen mit hellleuchtender, und bei grossem Oelgehalt mit russender Flamme; sie werden mit Wasser milchig durch Ausscheidung des gelösten Oels; doch bleibt ein Theil im wässrigen Gemisch gelöst. Hält ein flüssiges Oel nur wenig Weingeist beigemischt, so trübt es sich nicht mit Wasser, und tritt nur bei wiederholtem Schütteln mit neuen Mengen von Wasser den Weingeist an dasselbe ab. Vauquelin.

Holzgeist und *Aceton* verhalten sich dem Weingeist ähnlich; dessgleichen *Aether* und verschiedene andere ätherartige Flüssigkeiten, nur dass die Oele aus diesen durch Wasser nicht ausgeschieden werden.

Die flüchtigen Oele mischen sich mit *Fetten*, lösen die meisten *Harze* und *harzigen Farbstoffe*, auch mehrere organische Salzbasen auf, und mischen sich unter einander.

b. *Abgeleitete Kerne oder Nebenkerne.*

In den abgeleiteten Kernen sind die H-Atome des Stammkerns ganz oder theilweise durch eine gleiche Atomzahl von O, S, J, Br, Cl, N, Ad, X, Cy oder SO^2 ersetzt. Es können mehrere dieser substituirenden Stoffe zugleich in denselben abgeleiteten Kern eingehen, so dass er neben dem Kohlenstoff 3 andere Stoffe enthalten kann. Manche Nebenkerne kennt man nicht für sich; man schliesst auf sie hypothetisch aus andern Verbindungen, welche sich von ihnen am füglichsten ableiten lassen.

Es folgen hier einige Beispiele von für sich bekannten Nebenkernen:

1. *Nach den Stammkernen geordnet.*

Das Palen oder Forme = C^2H^2, gibt C^2HCl; C^2NH.

Das Aethen oder Vine = C^4H^4, gibt C^4H^3Cl; $C^4H^2Cl^2$; C^4HCl^3; C^4Cl^4; C^4H^3Br; C^4Br^4; C^4H^3J.

Das Butyren oder Bute = C^6H^8, gibt C^8H^7Cl.

Das Phänen oder Fune = $C^{12}H^6$, gibt $C^{12}H^3Cl^3$; $C^{12}H^3Br^3$; $C^{12}H^5N$; $C^{12}H^5X$; $C^{12}H^4XAd$.

Das Toluol oder Tole = $C^{14}H^8$, gibt $C^{14}H^7Cl$; $C^{14}H^2Cl^6$; $C^{14}H^6X^2$.

Das Styrol oder Styre = $C^{16}H^8$, gibt $C^{16}H^7X$; $C^{16}H^7Cl$; und auch das Indigblau, $C^{16}H^5NO^2$, gehört wohl hierher.

Das Naphthalin oder Nofte = $C^{20}H^8$, gibt, ausser mehreren andern, die (IV, 18, oben) aufgeführten Nebenkerne.

Zum Cymen oder Cyme = $C^{20}H^{14}$, scheinen zu gehören: $C^{20}H^{12}O^2$; $C^{20}H^9Cl^3O^2$; $C^{20}H^{10}X^2O^2$ u. s. w.

2. *Nach der Natur der Wasserstoff substituirenden Stoffe geordnet.*

Sauerstoffkerne: Parasalicyl, $C^{14}H^5O^3$ (von $C^{14}H^8$); — Suberon, $C^{16}H^{14}O^2$ (von $C^{16}H^{16}$); — gemeiner Campher, $C^{20}H^{16}O^2$ (von $C^{20}H^{18}$); — Aniscampher, $C^{20}H^{12}O^2$ (von $C^{20}H^{14}$); — $C^{20}H^7O$ (von $C^{20}H^8$). — Vielleicht gehören hierher auch mehrere Zuckerarten; wie Krümelzucker, $C^{12}H^{12}O^{12}$, gemeiner Zucker, $C^{12}H^{11}O^{11}$, und Milchzucker, $C^{12}H^{10}O^{10}$; die Zahl der C-Atome würde sich in den unbekannten Stammkernen zu der der H-Atome verhalten = 12 : 24; 12 : 22 und 12 : 20 (oder = 24 : 48; 24 : 44 und 24 : 40); vielleicht jedoch sind diese Zuckerarten Verbindungen von Kernen mit verschiedenen Mengen von HO.

Schwefelkern: Knoblauchöl, C^6H^5S (vielleicht von dem unbekannten Stammkern C^6H^6 abzuleiten).

Iod-, Brom- und Chlor-Kerne: C^2Br^2; — C^4H^3J; C^4H^3Br; C^4Cl^4; $C^4H^2Cl^2$; — C^8H^7Cl; — $C^{12}H^3Br^3$; — $C^{14}H^7Cl$; $C^{14}H^6Cl^2$; — $C^{28}H^{11}Cl$; — $C^{20}H^7Br$; $C^{20}H^6Cl^2$; $C^{20}H^4Cl^4$; $C^{20}H^4Br^2Cl^2$; $C^{20}H^2Cl^6$; $C^{20}Cl^8$; — $C^{20}H^9Cl^3O^2$ (von $C^{20}H^{14}$); — $C^{20}H^{17}Cl$; $C^{20}H^{13}Cl^5$; $C^{20}H^{15}ClO^2$ und $C^{20}H^{10}Cl^6O^2$ (von $C^{20}H^{18}$).

Stickstoffkerne. Hierher sind vielleicht folgende Verbindungen zu zählen: Blausäure, C^2NH; — Mellon, C^6N^4; — Senföl, $C^8H^5NS^2$ (8 : 8), doch sind andere Formeln wahrscheinlicher; — Indigblau, $C^{16}H^5NO^2$ (16 : 8); — Pyrobenzil, $C^{42}H^{16}N^2$ (42 : 18); — Azotide benzoilique, $C^{28}H^{10}N^2$ (28 : 12).

Amidkerne. Hierher gehören vielleicht: Bisuccinamid, $C^8H^3AdO^4$ (8 : 8); — Phthalimid, $C^{16}H^3AdO^4$ (16 : 8); — Imabenzyl, $C^{28}H^9AdO^2$ (28 : 12).

Nitrokerne. Sie werden grösstentheils durch Behandeln eines Stammkerns mit concentrirter Salpetersäure erzeugt (IV, 66). Hierher gehören unter andern: Nitrobenzid, $C^{12}H^5X$, und Binitrobenzid, $C^{12}H^4X^2$ (12 : 6); — Nitrotoluid, $C^{14}H^7X$, und Binitrotoluid, $C^{14}H^6X^2$ (14 : 8); — Nitrostyrol, $C^{16}H^7X$ (16 : 8). — So entstehen auch aus Stilben, $C^{28}H^{12}$, die Nitrokerne $C^{28}H^{11}X$ und $C^{28}H^{10}X^2$, und aus Naphthalin, $C^{20}H^8$, die Nitrokerne $C^{20}H^7X$, $C^{20}H^6X^2$, $C^{20}H^5X^3$, $C^{20}H^4XCl^3$.

Ein Schwefligsäure-Kern ist das aus dem Benzol = Fune, $C^{12}H^6$, durch Vitriolöl erzeugte Sulfobenzid, $C^{12}H^5(SO^2)$.

Vielleicht gibt es auch Kerne, in welchen H durch C^2N = Cy = Cyan oder durch CyS^2 = Schwefelcyan vertreten ist. So lässt sich das Senföl, $C^8H^5NS^2$, auch betrachten als C^6H^5Cy,S^2 oder als $C^6H^5CyS^2$.

B. Verbindungen eines Stammkerns oder Nebenkerns mit Stoffen ausserhalb desselben.

Hüllenkerne.

a. *Verbindungen mit Wasserstoff.*

α. *Kerne, mit 1 At. Wasserstoff verbunden.*

Das Indigblau, $C^{16}H^5NO^2$, wird durch hydrogenirende Mittel in Indigweiss, $C^{16}H^5NO^2,H$, verwandelt. Mehrere andere Farbstoffe

gehen unter ähnlichen Umständen in farblose Verbindungen über, wahrscheinlich ebenfalls durch Aufnahme von 1 H. Das Indigweiss besitzt den Charakter einer schwachen Säure, so dass man vielleicht die Verbindungen gewisser Kerne mit 1 At. H als Wasserstoffsäuren zu betrachten hat. — Dieses 1 At. H scheint immer nur sehr lose vom Kern gebunden zu werden.

Um keine unpaare Atomzahl zu erhalten, verdoppeln LAURENT und GERHARDT das Atom, und schreiben z. B. das Indigweiss: $C^{32}H^{10}N^{2}O^{4},H^{2}$.

β Kerne, mit 2 At. Wasserstoff verbunden.

Das Sumpfgas, $C^{2}H^{4}$, ist als Palen + 2 H = $C^{2}H^{2},H^{2}$ zu betrachten. — Das Paraffin, $C^{48}H^{50}$, ist wohl = $C^{48}H^{48},H^{2}$. — Vielleicht gehören hierher noch andere Hydrocarbone, die sich als Oele oder Campher darstellen. — Das Glycerin, $C^{6}H^{8}O^{6}$, ist vielleicht $C^{6}H^{6}O^{6},H^{2}$, und der Mannit, $C^{12}H^{14}O^{12}$, = $C^{12}H^{12}O^{12},H^{2}$; in der That kann sich dieser aus dem Krümelzucker, $C^{12}H^{12}O^{12}$, unter hydrogenirenden Einwirkungen, nämlich bei Gährungsprocessen, erzeugen.

Endlich scheinen hierher auch diejenigen organischen Verbindungen zu gehören, welche mehr oder weniger den Charakter einer Salzbasis besitzen. Diese *Alkaloide* lassen sich als Verbindungen von 2 At. Wasserstoff mit einem Kerne betrachten, welcher 1 oder 2 At. Stickstoff als solchen, und nur in seltenen Fällen, wie bei den Producten des Senföls, in Gestalt von Amid enthält. Dieser Kern hält ausser dem Kohlenstoff und Stickstoff entweder bloss Wasserstoff, oder zugleich noch Sauerstoff oder Schwefel. Einige wenige dieser Kerne halten zugleich einen Theil des Stickstoffs in Gestalt von Amid und Untersalpetersäure. Der Stickstoff im Kern ist wesentlich; es gibt kein stickstofffreies Alkaloid. Von den unorganischen Salzbasen steht den Alkaloiden das Ammoniak in seinen Verhältnissen gegen Säuren und Metallsalze am nächsten; so wie man das Ammoniak als eine Verbindung von HN mit H^{2} betrachten kann, so sind die Alkaloide Verbindungen eines Stickstoff haltenden Kerns mit H^{2}. So wie ferner mehrere Atome Sauerstoff mit Kernen Säuren bilden, und zwar mit den stickstofffreien Kernen die stärksten, so bilden umgekehrt 2 H mit Stickstoff-haltenden Kernen Basen.

Diese Ansicht lässt sich bei den meisten der hierher gehörigen Verbindungen befriedigend durchführen, aber bei vielen ist eine noch sicherere Ermittlung ihrer Zusammensetzung abzuwarten; sie ist daher vor der Hand als ein neuer Versuch aufzunehmen, das Eigenthümliche im Verhalten der Alkaloide aus ihrer eigenthümlichen Zusammensetzung (aus einem Stickstoffkern und 2 At. Wasserstoff) zu erklären. Bei der Wahrscheinlichkeit jedoch, welche diese Ansicht hat, sei es gestattet, an diesem Orte die Alkaloide im Allgemeinen zu betrachten.

Alkaloide.

Organische Alkalien, Pflanzenalkalien, organische Salzbasen, Alkaloides, Bases végétales, Bases salifiables organiques.

Abhandlungen, welche sich mit mehreren Alkaloiden zugleich beschäftigen:

SERULLAS. Jodsaure und chlorsaure Alkaloide. *Ann. Chim. Phys.* 45, 274.
PELLETIER. Wirkung von Jod. *Ann. Chim. Phys.* 63, 164; auch *J. pr. Chem.* 11, 257. — Wirkung von Chlor. *J. Pharm.* 24, 153; auch *J. pr. Chem.* 14, 180.
REGNAULT. Zusammensetzung. *Ann. Chim. Phys.* 68, 113; auch *Ann. Pharm.* 26, 10.
LIEBIG. Zusammensetzung. *Ann. Pharm.* 26, 41.
A. v. PLANTA-REICHENAU. Reaction der Alkaloide. Heidelb. 1846.

Während man längst das Vorhandensein organischer *Säuren* anerkannt hatte, blieb das der organischen Salzbasen bis auf neuere Zeiten unbekannt. Erst als SERTÜRNER 1806 (*A. Tr.* 14, 1, 47), dann ausführlicher 1817 (*Gilb.* 55, 61) gezeigt hatte, dass das von ihm im Opium entdeckte Morphin sich gegen Pflanzenfarben und Säuren wie ein Alkali verhalte, erkannte man die basische Natur des schon früher im Opium entdeckten Narkotins, und des aus der Chinarinde erhaltenen Chinastoffes (jetzt Cinchonins). Diese Entdeckung gab die Losung zur Aufsuchung ähnlicher Stoffe in vielen durch heilsame oder giftige Wirkung ausgezeichneten Pflanzentheilen, als deren wirksames Princip in vielen Fällen ein, gewöhnlich mit einer organischen Säure verbundenes, Alkaloid erkannt wurde.

Aber auch künstlich lassen sich manche Alkaloide erzeugen. Zuerst entdeckte UNVERDORBEN 1826 mehrere durch trockne Destillation erzeugte flüchtige Alkaloide, wie Krystallin (Anilin), Odorin u. s. w. Später gelang es noch auf andere Weisen, Alkaloide künstlich darzustellen.

Darstellung der natürlichen Alkaloide.

1. Wenn das Alkaloid unzersetzt verdampfbar ist, destillirt man die dasselbe enthaltende Pflanze oder ihren concentrirten wässrigen Auszug mit einem fixen Alkali, neutralisirt das übergegangene Wasser, welches neben dem Alkaloide noch Ammoniak zu halten pflegt, genau mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne ab, zieht mit absolutem Weingeist (oder einem Gemisch desselben mit Aether) aus, welcher, unter Rücklassung des schwefelsauren Ammoniaks, das schwefelsaure Alkaloid löst, dampft die weingeistige Lösung unter öfterem Wasserzusatz zur Trockne ab, und destillirt den Rückstand mit einem fixen Alkali und Wasser, wobei das Alkaloid theils für sich, theils in Wasser gelöst übergeht. Schüttelt man letzteres mit reinem Aether, decanthirt diesen von der darunter befindlichen Wasserschicht, und lässt ihn verdunsten, so bleibt das Alkaloid, dessen Siedpunct weit über 100° liegt, zurück.

2. Bei den fixeren Alkaloiden wird gewöhnlich folgendes Verfahren beobachtet; Man zieht die Pflanze mit Wasser aus, oft unter Zusatz von wenig Schwefel-, Salz- oder Essig-Säure (fällt, falls es nöthig ist, braunen Farbstoff und andere fremdartige Stoffe durch Bleizucker oder Bleiessig, filtrirt, befreit das Filtrat durch Hydrothion vom Bleioxyd und filtrirt), und lässt auf das hinreichend concentrirte Filtrat Ammoniak oder ein fixes Alkali oder Bittererde in einer zur Sättigung der Säure genügenden Menge einwirken. Hierdurch wird das Alkaloid, da es für sich nur sehr wenig in Wasser löslich ist, grösstentheils gefällt; doch bedarf es meistens noch der Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist, durch Digestion der sauren oder weingeistigen Lösung mit Thierkohle u. s. w.

Bei Alkaloiden, die durch Alkalien leicht zersetzbar sind, wie Atropin, schüttelt man den concentrirten wässrigen Pflanzenauszug kalt mit einem fixen Alkali und mit Aether oder einem Gemisch aus Aether und Weingeist, und giesst die ätherische Lösung des Alkaloids ab, welche beim Abdampfen das weiter zu reinigende Alkaloid lässt.

3. Da die meisten Alkaloide mit Gerbsäure eine schwer in Wasser lösliche Verbindung liefern, so kann man auch den mit heissem Wasser, oder, sehr wenig Schwefelsäure haltendem, Wasser bereiteten Auszug einer Pflanze nach völligem Erkalten durch Ammoniak, Kali oder Natron fast ganz neutralisiren, mit concentrirtem Galläpfelaufguss versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht, diesen auf einem Leintuch sammeln, mit kaltem Wasser waschen und auspressen, so dass er Teigform erhält, hierauf mit etwas überschüssigem, zu Pulver gelöschten Kalk innig mengen, das sich durch Zersetzung von Gerbsäure grün, dann braun färbende Gemenge im Wasserbade trocknen, fein pulvern, mit Weingeist oder Aether auskochen, vom gerbsauren Kalk abfiltriren, und vom Filtrat den meisten Aether oder Weingeist abdestilliren. Der Rückstand liefert oft in einigen Tagen Krystalle des Alkaloids, in andern Fällen neutralisirt man ihn genau mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure, um ein krystallisirbares Salz zu erhalten. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. — Bei flüchtigen Alkaloiden sind einige Abänderungen dieses Verfahrens nöthig. O. Henry (*J. Pharm.* 21, 222; Ausz. *Ann. Pharm.* 15, 300). — Man kann auch den durch Gerbstoff erhaltenen Niederschlag in Weingeist lösen, daraus den Gerbstoff durch Bleizucker fällen, aus dem Filtrat durch Hydrothion das übrige Blei fällen, und das Alkaloid aus der filtrirten essigsauren Lösung nach hinreichendem Abdampfen durch ein Alkali fällen.

Das Genauere dieser Bereitungsweisen s. bei den einzelnen Alkaloiden.

Darstellung der künstlichen Alkaloide.

1. Durch trockne Destillation stickstoffhaltender organischer Verbindungen. — Im Steinkohlentheer findet sich Leukol (Chinolin) und Krystallin (Anilin), welches letztere noch reichlicher bei der trocknen Destillation des Indigs entsteht; im Theer von der trocknen Destillation der Knochen finden sich Odorin, Olanin, Ammolin und Animin.

2. Durch Destillation stickstoffhaltender Verbindungen mit Kalihydrat. — Chinin, Cinchonin und Strychnin liefern auf diese Weise das Leukol (Chinolin).

3. Durch Behandlung von Stickstoff- und Schwefel-haltenden Verbindungen mit fixem Alkali, Bleioxyd oder Quecksilberoxyd auf nassem Wege. — Das Thiosinnamin, $C^8H^8N^2S^2$ ($= C^6H^4(CyS^2)Ad,H^2$), selbst ein Alkaloid, gibt beim Zusammenreiben mit Bleioxydhydrat und Wasser, unter Bildung von 2 At. Schwefelblei und Ausscheidung von 2 At. Wasser, das Sinnamin, $C^8H^6N^2$ ($=C^6H^4CyN,H^2$). — 2 At. Senföl $=2(C^8H^5NS^2)=2(C^6H^5CyS^2)$, geben mit 6 At. Bleioxyd und 2 At. Wasser unter Bildung von 4 At. Schwefelblei und 2 At. kohlensaurem Bleioxyd das Alkaloid: Sinapolin, $C^{14}H^{12}N^2O^2$ ($= C^{12}H^8CyAdO^2,H^2$). — Phänigsaures Ammoniak, in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Wochen lang bis gegen 300° erhitzt, liefert viel Anilin. $C^{12}H^6O^2 + NH^3 = 2HO + C^{12}H^7N$.

Furfurol, $C^{10}H^4O^2,O^2$, verwandelt sich unter wässrigem Ammoniak allmälig in Furfuramid. $3(C^{10}H^4O^4) + 2NH^3 - 6HO = C^{30}H^{12}N^2O^6$. Dieses Furfuramid ist noch keine Basis, sondern wird durch verdünnte Säuren so-

gleich wieder in Ammoniak und Furfurol zersetzt; aber beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht es ohne alle Ammoniakentwicklung in die Basis Furfurin über, welches mit dem Furfuramid isomer ist. Das Kali bewirkt also wohl eine andere Stellung der Atome; vielleicht ist das Furfuramid: $C^{30}H^{10}(NH)^2O^6$, und das Furfurin: $C^{30}H^{10}N^2O^6,H^2$ (Kern = 30 : 18).

Ganz entsprechend liefern 3 At. Bittermandelöl mit 2 At. Ammoniak unter Ausscheidung von 6 At. Wasser das durch Säuren wieder in Ammoniak und Bittermandelöl zersetzbare Hydrobenzamid, welches aber durch kochendes Kali in das damit isomere Amarin übergeht. Auch hier ist das Hydrobenzamid vielleicht = $C^{42}H^{16}(NH)^2$, und das basische Amarin = $C^{42}H^{16}N^2,H^2$ (Kern = 42 : 18).

4. Durch Behandlung gewisser Nitroverbindungen mit Hydrothion, oder Hydrothion-Ammoniak. — Der Vorgang besteht hier jedesmal darin, dass 6 HS unter Fällung sämmtlichen Schwefels 4 H an die 4 O des NO^4 der Verbindung abgeben, wodurch 4 HO ausgeschieden werden, und statt dessen 2 H in die Verbindung eintreten lassen (IV, 67, unten). So geht Nitrobenzid, $C^{12}H^5X$, in Anilin, $C^{12}H^5N,H^2$; Nitrotoluid, $C^{14}H^7X$, in Toluidin, $C^{14}H^7N,H^2$; Nitronaphthalin, $C^{20}H^7X$, in Naphthalidam, $C^{20}H^7N,H^2$, über u. s. w.

5. Durch Behandlung eines andern Alkaloids mit Braunstein und Schwefelsäure. — So liefert das Narkotin neben Opiansäure ein neues Alkaloid, das Kotarnin.

Eigenschaften. Alle Alkaloide, mit Ausnahme des Coniins und Odorins, sind schwerer als Wasser. — Diejenigen, welche eine kleinere Zahl von Kohlenstoffatomen und daneben bloss Wasserstoff und Stickstoff halten, erscheinen als ölige Flüssigkeiten, wie Nicotin, Coniin, Anilin, Leukol, Odorin. Die übrigen sind starr und zwar meistens krystallisch, und schmelzen bei stärkerem Erhitzen meistens ohne Zersetzung. — Fast alle sind farblos; nur das Seminaphthlidam ist gelb, und das Harmalin gelbbraun. — Die Lösungen aller von Bouchardat untersuchten natürlichen Alkaloide zeigen das Rotationsvermögen (IV, 57), aber nach Laurent (*Compt. rend.* 19, 325) nicht die der künstlich erzeugten. — Während z. B. Nicotin, $C^{10}H^5N,H^2$, die Rotationsebene um 93,5° nach links dreht, zeigt sich das ihm in der Zusammensetzung so ähnliche Anilin, $C^{12}H^5N,H^2$, so wie auch das Amarin und Lophin indifferent.

Die bloss aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Alkaloide sieden zwischen 187 und 300°, und lassen sich bei abgehaltener Luft grösstentheils ohne Zersetzung destilliren; nur diejenigen, deren Siedpunct sehr hoch liegt, werden theilweise zersetzt. Die Sauerstoff oder Schwefel haltenden Alkaloide zersetzen sich dagegen bei der Destillation ganz oder grösstentheils.

Die meisten Alkaloide bläuen geröthetes Lackmus und grünen die Veilchenfarbe, wie Nicotin und Morphin; aber die schwächeren Basen, wie Narkotin, verhalten sich gegen Pflanzenfarben neutral, und geben, gleich den Erden, nur durch ihr Verhalten gegen Säuren ihren basischen Charakter zu erkennen.

Nur die flüchtigsten Alkaloide zeigen bei gewöhnlicher Temperatur einen Geruch, und dann meistens einen durchdringenden, wie Nicotin, Coniin. — Der Geschmack der meisten Alkaloide ist bitter, und es gehören zu ihnen die bittersten Substanzen, die man überhaupt kennt, wie Strychnin. Einige andere schmecken scharf, wie Veratrin, oder gewürzhaft brennend, wie Anilin und Leukol. —

Die Alkaloide sind, so weit sie untersucht sind, durch auffallende medicinische Wirkungen ausgezeichnet; einige wirken rein bitter, wie Chinin; andere betäubend, und es gehören hierher die heftigsten narkotischen Gifte, wie Strychnin; noch andere scharf, wie Veratrin; noch andere scharf narkotisch, wie Nicotin; endlich scheinen einige mehr nach Art der flüchtigen Oele zu wirken, wie Odorin.

Zersetzungen. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Alkaloide bräunen und verharzen sich an der Luft, wobei Ammoniak gebildet zu werden scheint. — Die fixen liefern bei der trocknen Destillation neben andern Producten auch kohlensaures Ammoniak. — Mehrere Alkaloide zeigen besondere, wohl meistens mit Zersetzung verbundene Färbungen beim Einwirken von concentrirter Salpetersäure, Chlor, Brom, Jod u. s. w.

Alles Uebrige, die Zersetzungen der Alkaloide Betreffende s. bei den einzelnen Alkaloiden.

Verbindungen. Nur wenige Alkaloide, wie das Nicotin und Odorin, mischen sich nach jedem Verhältniss mit Wasser; die meisten lösen sich darin schwierig und bedürfen dazu oft mehrerer 100 bis 1000 Theile. Weingeist löst die Alkaloide viel reichlicher; Aether löst viele leicht, dagegen mehrere sauerstoffhaltige, wie Cinchonin und Morphin, fast gar nicht.

Bei ihrer Verbindung mit Säuren verhalten sich die Alkaloide dem Ammoniak ähnlich (I, 836); denn ihre Verbindungen mit Salzsäure und andern Wasserstoffsäuren zeigen sich nach dem Trocknen wasserfrei; zum Bestehen ihrer sauerstoffsauren Salze dagegen ist noch 1 At. Wasser nöthig, welches nach völligem Austrocknen bei 120 bis 140° gebunden bleibt, und ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden kann. Regnault. — So ist das getrocknete salzsaure Morphin = $C^{36}H^{19}NO^{6},HCl$, — das bei 130° getrocknete schwefelsaure Morphin = $C^{36}H^{19}NO^{6},HO,SO^{3}$. Eben so ist im getrockneten Zustande das salzsaure Anilin = $C^{12}H^{7}N,HCl$; das schwefelsaure = $C^{12}H^{7}N,HO,SO^{3}$. — Die organisch sauren Salze der Alkaloide halten auf 1 At. Alkaloid 1 At. der für sich getrockneten Säure, oder 1 At. Wasser und 1 At. der hypothetisch trocknen Säure. — Einige Basen, wie Chinin und Cinchonin, sind fähig, halbsaure Salze zu bilden, welche sehr schwach alkalisch reagiren.

Die meisten Alkaloidsalze sind krystallisch, einige pulverig oder gummiartig. Sie zeigen gewöhnlich, wegen grösserer Löslichkeit, den Geschmack der Alkaloide in viel höherem Maasse, als die Alkaloide für sich. Manche Alkaloidsalze reagiren neutral, andere sauer, sofern 1 At. einer stärkeren Säure durch 1 At. eines schwächeren Alkaloids nicht völlig neutralisirt wird.

Die Lösungen der meisten Alkaloidsalze lassen sich ohne Zersetzung zur Trockne abdampfen; halten sie jedoch eine flüchtige Säure, so verlieren sie hierbei, wenn das Alkaloid eine schwache Basis ist, einen Theil der Säure oder alle; eben so können die Salze, die ein flüchtiges Alkaloid halten, um so eher einen Theil des Alkaloids verlieren, je schwächer die Säure.

Im Kreise der galvanischen Batterie setzen die im Wasser gelösten Alkaloidsalze ihr Alkaloid am —Pol ab. — Bei nicht zu verdünnter Lösung erscheint hierbei das Cinchonin, Chinin oder Morphin als ein sich in Schuppen ablösender Ueberzug des —Pols, oder als eine weisse Wolke. BRANDE (*J. Roy. Instit.* 1, 250; auch *Schw.* 62, 82; auch *Pogg.* 22, 308). — Leitet man den elektrischen Strom durch eine Schale mit Schwefelsäure haltendem Wasser, worin ein zur Auffangung des Wasserstoffgases bestimmtes Voltameter *a* (Taf. IV. Fig. 29), hierauf durch eine Schale, welche die wässrige angesäuerte Lösung eines schwefelsauren Alkaloids enthält, und worin sich ein Voltameter *b* zur Auffangung des Wasserstoffgases und ein anderes *c* zur Auffangung des Sauerstoffgases befindet, so zeigt sich Folgendes: Beim Chinin entwickeln sich auf 116 Maass Wasserstoffgas in *a* nicht 58, sondern bloss 44 Sauerstoffgas in *c*; beim Strychnin ist dieses Verhältniss = 59 : 24; beim Morphin = 40 : 10, und beim Narkotin = 60 : 24. Also wird aus der Alkaloidlösung nicht so viel Sauerstoff frei, wie nach dem Ergebniss im Voltameter *a* zu erwarten wäre; auch hält das entwickelte Sauerstoffgas viel Stickgas beigemengt; z. B. beim Chinin 23 bis 31 Procent und beim Strychnin ungefähr 25 Procent. [Ein Theil des am +Pol abgeschiedenen Sauerstoffs oxydirt also wohl Kohlenstoff oder Wasserstoff des Alkaloids, und entwickelt daraus Stickgas.] — Das im Voltameter *b* der Alkaloidlösung gesammelte Wasserstoffgas ist dagegen rein, und seine Menge kommt der im Voltameter *a* erhaltenen um so näher, mit je mehr Schwefelsäure die Alkaloidlösung angesäuert wurde; in diesem Fall verhält sich Wasserstoffgas in *a* zu Wasserstoffgas in *b* beim Chinin = 70 : 68 und beim Narkotin = 90 : 80. — Wendet man eine neutrale Lösung des schwefelsauren Strychnins an, so entwickeln sich in einer gegebenen Zeit im Voltameter *a* 4 Cubikcentimeter Wasserstoffgas und im Voltameter *c* 1,6 C. C. M. ziemlich reines Sauerstoffgas, und es scheiden sich am —Pol 0,027 Gramm Strychnin ab. Hiernach ist anzunehmen, dass sich (verschieden von dem Verhalten bei den Salzen unorganischer Basen) die Wirkung des elektrischen Stroms theilt; der eine Theil zersetzt Wasser der Alkaloidlösung in 1,6 C. C. M. Sauerstoffgas und 3,2 C. C. M. Wasserstoffgas; der andere Theil, welcher nach Voltameter *a* 0,8 C. C. Metern Wasserstoffgas entspricht, zersetzt das Strychninsalz und macht daraus eine den 0,8 C. C. Metern H-Gas äquivalente Menge Strychnin frei. Denn 0,8 C. C. M. Wasserstoffgas wiegen 0,00007208 Gramm; dieses multiplicirt mit 350 (dem ungefähren Atomgewicht des Strychnins) gibt 0,025228 Gramm, was mit den erhaltenen 0,027 Gramm ziemlich stimmt. MATTEUCCI (*Ann. Chim. Phys.* 74, 105). [Der Versuch lässt noch eine andere Deutung zu: Ein Strom, der im Voltameter *a* 4 C. C. M. = 0,0003604 Gramm Wasserstoffgas frei macht, hat das 350fache hiervon = 0,12614 Gramm Strychnin auszuscheiden; dass aber bloss 0,027 Gramm davon ausgeschieden wurden, rührt theils davon her, dass ein Theil desselben in der Flüssigkeit gelöst blieb, theils davon, dass ein Theil durch den Sauerstoff am +Pol zerstört wurde, daher sich eine ungenügende Menge von nicht ganz reinem Sauerstoffgas entwickelte. GM.]

Aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze werden die Alkaloide durch alle unorganische Alkalien, durch Bittererde und einige stärkere Basen der schweren Metalle ausgeschieden, und, je nach ihrer Natur, theils in Krystallen, Flocken oder gallertartig gefällt, theils in Oeltropfen getrennt, wie Anilin, theils bleiben sie in der wässrigen Flüssigkeit gelöst, und verflüchtigen sich beim Erhitzen, wie Nicotin. Ein Ueberschuss der ätzenden Alkalien löst einige Alkaloide, wie Morphin und Atropin, wieder auf. — Auch einfach kohlensaure Alkalien fällen die Salze der fixen Alkaloide; zweifach kohlensaures Kali oder Natron fällt die meisten schon in der Kälte, aber schneller beim Kochen; hält jedoch die Lösung Weinsäure, so fällt

das zweifach kohlensaure Alkali einige Alkaloide, wie Chinin und Narkotin, nicht mehr in der Kälte. Oppermann.

Da die fixen Alkaloide mit einigen unorganischen Säuren schwer lösliche Salze liefern, so geben die in Wasser gelösten löslicheren Alkaloidsalze mit den genannten Säuren, und besonders mit deren neutralem Ammoniak- oder Kali-Salz um so eher einen Niederschlag, je concentrirter die Lösung.

Phosphorsaures Natron fällt z. B. die Salze des Chinins, Bebeerins, Morphins, Narkotins, Strychnins, Brucins, Solanins, Veratrins und Delphinins, theils krystallisch, theils flockig.

Iodkalium fällt die des Cinchonins, Bebeerins, Strychnins, Brucins, Morphins, Codeins, Narkotins, Veratrins, Delphinins und Emetins, theils krystallisch, theils pulverig oder flockig.

Wässriges *Zweifachiodkalium* (II, 49) fällt aus vielen Alkaloidsalzen krystallische Verbindungen von Hydriod-Alkaloid mit 1 oder 2 At. Iod weiter (bisweilen entsteht ein pulveriger, flockiger oder schleimiger Niederschlag, ein Gemenge von mehreren proportionirten Verbindungen). Der Niederschlag bildet mit Zink oder Eisen eine lösliche krystallisirbare Verbindung von Iodzink oder Iodeisen mit dem Hydriod-Alkaloid. Wässriges Kali gibt mit dem Niederschlage Iodkalium, während der Sauerstoff des Kalis das Alkaloid theilweise in eine andere Verbindung umwandelt. Bouchardat (*Compt. rend.* 9, 475; auch *J. pr. Chem.* 19, 247).

Hiermit hängt vielleicht auch der braunrothe Niederschlag zusammen, welchen in Weingeist gelöstes *Iod* mit den Salzen des Chinins, Cinchonins, Morphins, Strychnins, Atropins, Veratrins, Emetins u. s. w. hervorbringt.

Eben so fällt *Brom*tinctur die Salze von Chinin, Strychnin und Veratrin gelb.

Wässrige *Iodsäure* oder wässriges *Dreifachchloriod*, tropfenweise bis zum Ueberschuss einem in Wasser oder besser in Weingeist gelösten Alkaloidsalze zugefügt, fällt daraus saures iodsaures Alkaloid. Die Iodsäure muss in genug Wasser gelöst sein, dass sie nicht durch den Weingeist der Alkaloidsalzlösung gefällt wird; beim Chloriod macht sich dieses wegen seiner schwereren Löslichkeit von selbst. So geben die Salze des Cinchonins und Chinins noch Niederschläge, wenn sie in einigen 1000 Th. Weingeist gelöst sind; die Salze der übrigen fixen Alkaloide werden gefällt, wenn ihre Lösung etwas concentrirter ist; die Morphinsalze jedoch zersetzen die Iodsäure unter Ausscheidung von Iod. — Das gefällte saure iodsaure Alkaloid ist farblos, nicht krystallisch, verpufft nach dem Trocknen stark beim Erhitzen bis auf 115 bis 120° und oft schon beim Reiben, ohne Kohle zu lassen; an der Luft bräunt es sich langsam. — Die neutralen iodsauren Alkaloide sind krystallisch, farblos, viel leichter in Wasser und Weingeist löslich, schmelzen beim Erhitzen theilweise, bis sie plötzlich unter Entwicklung von Iod und Bildung einer voluminosen Kohle schwach verpuffen, so wie sie auch, jedoch schwieriger, als die sauren iodsauren Salze, durch den Stoss zum Verpuffen gebracht werden können. — Wässrige schweflige Säure scheidet aus ihnen das Iod ab. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 45, 68; auch *Pogg.* 20: 515. — *Ann. Chim. Phys.* 45, 274; auch *J. Chim. méd.* 6, 513). — Auch das in Weingeist gelöste Coniin wird durch Iodsäure gefällt.

Die Alkaloidsalze, zum Theil auch die wässrigen und weingeistigen Lösungen der reinen Alkaloide geben mit mehreren Salzen der edlen Metalle schwer lösliche Niederschläge, welche theils Verbindungen von Alkaloid mit dem Metallsalz, theils von Alkaloidsalz mit Metallsalz sind.

Aetzsublimatlösung gibt mit den theils in Salzsäure oder andern Säuren, theils bloss in Wasser gelösten Alkaloiden weisse flockige oder käsige Niederschläge, welche 1 At. Alkaloid auf 1, 2, 3 oder 4 Chlorquecksilber zu enthalten pflegen, namentlich mit Anilin (3 HgCl), Leukol (2 HgCl), Sinnamin

(2HgCl), Thiosinnamin (4HgCl), Sinapolin, Odorin, Nicotin (1HgCl), Naphthalidam, Cinchonin, Chinin, Morphin, Narkotin, Brucin, Strychnin, Veratrin, Delphinin, Emetin. (Coniin, Atropin, Solanin und Codein werden nicht gefällt.) Mehrere dieser Niederschläge schmelzen etwas über 100° zu einer gelben Masse; sie lösen sich wenig in Wasser und Weingeist.

Auch mit *Einfachiodquecksilber* gehen die meisten oder alle Alkaloide Verbindungen ein, daher die Alkaloidsalze auch bei grosser Verdünnung mit Iodquecksilberkalium weisse oder gelbweisse pulverige oder flockige Niederschläge erzeugen, die nach dem Trocknen gelb erscheinen, und in der Hitze unter Entwicklung von Ioddampf schmelzen. vgl. CAILLOT (*Ann. Chim. Phys.* 42, 263; auch *Schw.* 59, 105; auch *N. Tr.* 21, 1, 246).

Salpetersaures Silberoxyd fällt nur wenige Alkaloide. Der mit weingeistigem Strychnin und weingeistigem salpetersauren Silberoxyd erhaltene Niederschlag besteht aus 1 At. Strychnin, 1 Silberoxyd und 1 Salpetersäure, er lässt sich daher betrachten als salpetersaures Strychnin, in welchem das zur Constitution dieses Salzes nöthige HO durch AgO vertreten ist, oder H durch Ag.

Wässriges *Dreifachchlorgold*, so wie dessen Verbindung mit Chlornatrium, gibt mit den Salzen des Odorins, Animins, Olanins, Nicotins, Coniins, Chinins, Cinchonins, Bebeerins, Corydalins, Atropins, Morphins, Codeins, Narkotins, Kotarnins, Strychnins, Brucins, Veratrins, Delphinins und Emetins gelbe, sich zum Theil zum Bräunlichen, Röthlichen oder Grünlichen neigende, sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether lösliche Niederschläge, welche Verbindungen von Dreifachchlorgold mit dem Alkaloid zu sein scheinen. Der durch Morphium erzeugte färbt sich bald bläulich und violett durch Reduction des Goldes. vgl. LAROCQUE u. THIBIERGE (*J. Chim. méd.* 18, 696).

Wässriges *Zweifachchlorplatin* fällt die Salze fast aller Alkaloide, nur nicht die des Solanins. Der gelbe bald krystallisch körnige, bald pulverige Niederschlag hält, so weit er untersucht ist, 1 At. salzsaures Alkaloid und 1 At. $PtCl^2$; nur beim Sinnamin zeigt sich eine verschiedene Zusammensetzung, wenn man darin 8 At. C annimmt.

Auch *Einfachchlorpalladium* und *Zweifachchloriridium* fällt einige Alkaloidsalze.

Auch mehrere organische Säuren, und ihre Verbindungen mit Alkalien fällen gewisse Alkaloidsalze.

Schwefelcyankalium fällt die Salze von Cinchonin, Chinin, Bebeerin, Strychnin, Brucin, Morphin, Codein, Narkotin, Veratrin, Delphinin und Emetin. Mehrere dieser Niederschläge sind nadelförmig, andere käsig; sie lösen sich beim Erhitzen des wässrigen Gemisches auf, und schiessen beim Erkalten wieder an; heisser Weingeist gibt mit ihnen eine bitter schmeckende, Eisenoxydsalze röthende Lösung. vgl. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 253). O. HENRY (*J. Pharm.* 24, 194).

Oxalsäure und oxalsaures Kali fällt die Salze von Cinchonin, Chinin und Strychnin.

Pikrinsäure fällt theils die Salze, theils die weingeistigen Lösungen sehr vieler Alkaloide mit gelber Farbe in Flocken oder als Pulver.

Die *Gerbsäure* (Gerbstoff der Galläpfel), so wie Galläpfelaufguss und Galläpfeltinctur (die sich jedoch weniger eignet, weil der Weingeist derselben auflösend auf den Niederschlag wirkt), fällt die Salze, wie es scheint, aller Alkaloide, namentlich die von Anilin, Nicotin, Coniin, Sinnamin, Cinchonin, Chinin, Cinchovatin, Corydalin, Aconitin, Atropin, Morphin, Codein, Narkotin, Kotarnin, Narcein, Strychnin, Brucin, Solanin, Coffein, Theobromin, Chelidonin, Sanguinarin, Veratrin, Delphinin und Emetin. — Da der Niederschlag in Säuren löslich ist, so hindert ein Ueberschuss der Säure im Salze oft die Fällung. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 28, 54).

Man füge zu der Lösung des Alkaloidsalzes vor der Fällung durch Gerbstoff 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure. — Alle diese Niederschläge sind weiss, käsartig, und trocknen zu einem weissen Pulver ein, welches in der Wärme

zu einer braunen harzähnlichen Masse schmilzt, die beim Erkalten zuerst biegsam, dann spröde und zerreiblich wird. — Sie halten, wenigstens beim Cinchonin, Chinin, Strychnin und Brucin, auf 1 At. Alkaloid 2 At. Gerbsäure (diese = $C^{18}H^{8}O^{12}$ genommen). — Der noch feuchte Niederschlag, wenigstens der von Chinin und Cinchonin, mit Sauerstoffgas eingeschlossen, wird in einigen Wochen grösstentheils in Wasser löslich, ohne Zweifel durch den Uebergang der Gerbsäure in Gallussäure, daher die Lösung die Eisenoxydsalze bläut. — Der Niederschlag wird durch viele unorganische Basen zersetzt, welche die Gerbsäure entziehen, und das Alkaloid in Freiheit setzen; Ammoniak, Kali und Natron lösen jedoch meistens das Ganze. Mengt man den Niederschlag mit Baryt, Kalk oder Bittererde und mit wenig Wasser zu einem Teig, so färbt er sich durch Zersetzung der Gerbsäure grün oder bläulich, und nach dem Trocknen kann man das Alkaloid durch kochenden Weingeist im unveränderten Zustande ausziehen. Auch die Hydrate des Antimon-, Zinn-, Blei- und Eisen-Oxyds entziehen die Gerbsäure, und treten an Weingeist das Alkaloid ab. Eben so wirken die Salze dieser 4 Oxyde, unter Bildung eines löslichen Alkaloidsalzes, doch kann die freie Säure derselben etwas gerbsaures Salz gelöst behalten. Endlich entzieht auch Thierleim und feuchtes Pergament, welches jedoch bald zu wirken aufhört, die Gerbsäure. — Die gerbsauren Niederschläge lösen sich fast gar nicht in kaltem Wasser, ein wenig in heissem, welches sich beim Erkalten trübt, und sich mit einer braunen harzähnlichen Haut bedeckt. Sie lösen sich in einigen verdünnten Säuren. Sie lösen sich in Weingeist, beim Kochen schon in Weingeist von 28° Bm; die stark lackmusröthende Lösung schmeckt mehr herb, als bitter, und liefert beim Verdunsten keine Krystalle. O. Henry (*J. Pharm.* 21, 212).

Gallussäure fällt nicht die Alkaloidsalze.

Die Zusammensetzung der meisten sauerstofffreien Alkaloide ist von der Art, dass man sie entweder *a*) betrachten kann als Verbindungen von Kernen, in welchen 1 oder 2 H durch 1 oder 2 N vertreten sind, mit 2 H, Gm.; — oder *b*) als Kerne, welche, statt 1 H, 1 Amid halten, Laurent; — oder *c*) als gepaarte Verbindungen von Ammoniak mit einer nicht für sich bekannten organischen Verbindung, welcher Ansicht Berzelius den Vorzug gibt. Dieses ergibt sich aus folgender Uebersicht:

	Rohe Formel				Nach *a*)				Nach *b*)				Nach *c*)		Stammkern	
	C	H	N		C	H	N, H		C	H	Ad		C	H, Am	C	H
Nicotin	10	7	1	=	10	5	1, 2	=	10	5	1	=	10	4, 1	10	6
Anilin	12	7	1	=	12	5	1, 2	=	12	5	1	=	12	4, 1	12	6
Leukol	18	7	1	=	18	5	1, 2	=	18	5	1	=	18	4, 1	18	6
Toluidin	14	9	1	=	14	7	1, 2	=	14	7	1	=	14	6, 1	14	8
Coniin	16	17	1	=	16	15	1, 2	=	16	15	1	=	16	14, 1	16	16
Naphthalidam	20	9	1	=	20	7	1, 2	=	20	7	1	=	20	6, 1	20	8
Seminaphthalidam	10	5	1	=	10	3	1, 2	=	10	3	1	=	10	2, 1	10	4(?)

Wenige dieser Alkaloide halten 2 N, wie das Amarin = $C^{42}H^{18}N^{2}$ und das Lophin = $C^{46}H^{16}N^{2}$; und 1 At. derselben, wiewohl es 2 N hält, sättigt doch nur 1 At. Säure. Das Amarin stammt vom Kern Bunze, $C^{14}H^{6}$, ab, welcher 3fach genommen $C^{42}H^{18}$ gibt; nach *a*) erhält man ganz entsprechend die Formel: $C^{42}H^{16}N^{2},H^{2}$, aber nach *b*) erhält man: $C^{42}H^{14}Ad^{2}$, so dass es an 2 At. H im Kern fehlt; und nach *c*) erhält man $C^{42}H^{15}N,Am$ oder $C^{42}H^{12},Am^{2}$. — Das Sinnamin, $C^{8}H^{6}N^{2}$, lässt sich nach *a*) betrachten als $C^{6}H^{4}CyN,H^{2}$ (Kern = 6 : 6); das Thiosinnamin, $C^{8}H^{8}N^{2}S^{2}$, als $C^{6}H^{4}(CyS^{2})Ad,H^{2}$ (Kern = 6 : 6), und das Sinapolin, $C^{14}H^{12}N^{2}O^{2}$, als $C^{12}H^{8}CyAdO^{2},H^{2}$ (Kern = 12 : 12); doch bleiben die Formeln der 2 letzten Alkaloide in so fern zweifelhaft, als sie im Kerne keinen Stickstoff für sich, sondern in Gestalt von Cyan und Amid annehmen. — Das Melamin, $C^{6}H^{6}N^{6}$, ist vielleicht = $C^{6}Ad^{2}N^{4},H^{2}$ (Kern = 6 : 6).

Bei der Unsicherheit, welche noch hinsichtlich der stöchiometrischen Zusammensetzung der meisten Sauerstoff-haltenden Alkaloide herrscht, möchte es genügen, wenn in folgender Tabelle nur wenige, genauer bekannte, zusammengestellt werden:

	Rohe Formel				Nach *a*)				Kern
	C	H	N	O	C	H	N	O, H	
Coffein	16	10	4	4	16	8	4	4, 2	16 : 16
Furfurin	30	12	2	6	30	10	2	6, 2	30 : 18
Cinchonin	20	12	1	1	20	10	1	1, 2	20 : 12
Chinin	20	11	1	2	20	9	1	2, 2	20 : 12
Morphin	36	19	1	6	36	17	1	6, 2	36 : 24
Codein	36	20	1	5	36	18	1	5, 2	36 : 24
Narkotin	46	25	1	14	36	23	1	14, 2	46 : 38
Kotarnin	26	13	1	6	26	11	1	6, 2	26 : 18
Strychnin	44	22	2	4	44	20	2	4, 2	44 : 26 (?)
Brucin	48	26	2	8	48	24	2	8, 2	48 : 34 (?)

Nicht verschwiegen darf werden, dass sich für den Harnstoff, $C^2H^4N^2O^2$, falls man ihn zu den Alkaloiden zählt, die Ansicht *a*) nicht befriedigend durchführen lässt; bei der Formel C^2Ad^2,O^2 befinden sich, statt des H's: 2 O ausserhalb des Kerns; bei C^2NAdO^2,H^2 wäre ein Kern = 2 : 4 anzunehmen, und bei $C^2H^2N^2O^2,H^2$ ein Kern = 2 : 6, deren Existenz zu bezweifeln ist. Aber der Harnstoff unterscheidet sich auch durch vieles Andere von den eigentlichen Alkaloiden.

Berzelius (*J. pr. Chem.* 23, 231. u. *Lehrb.* 6, 269) sieht die Alkaloide als gepaarte Verbindungen des Ammoniaks mit einer organischen Verbindung an, worin es seine basische Eigenschaft behält. Findet sich in 1 At. Alkaloid mehr als 1 At. N, so gehört dieser Ueberschuss der organischen Verbindung an. — Für diese Ansicht spricht das gleiche Verhalten der Ammoniaksalze und der Alkaloidsalze hinsichtlich des Wassergehalts, und der Umstand, dass die meisten Alkaloide bloss 1 At. Stickstoff halten. — Andererseits ist es auffallend, dass die Alkaloide, wenn sie auch wie andere stickstoffhaltige Körper bei der trocknen Destillation Ammoniak geben, doch den Gehalt an bereits gebildetem Ammoniak auf keine Weise verrathen. Sie entwickeln keines beim Kochen mit wässrigem Kali, oft selbst nicht beim Schmelzen mit Kalihydrat; eben so wenig treten sie solches an verdünnte Säuren ab, die in der Hitze im Ueberschuss einwirken. — Fügt man zu mit Coniin gesättigtem Wasser wässriges Chlor, so entwickelt sich selbst beim Erwärmen keine Spur Stickgas, wie sich sogleich zeigt, wenn der Coniinlösung einige Tropfen Ammoniak zugefügt wurden. O. Henry. — Bei der Zersetzung von Strychnin, Brucin und andern natürlichen Alkaloiden durch Salpetersäure erhält man im Rückstand kein salpetersaures Ammoniak. Liebig (*Pogg.* 21, 27). — Zersetzt man cyansaures Silberoxyd durch salpetersaures Chinin, Strychnin, Morphin, Atropin u. s. w., so liefert die vom Chlorsilber abfiltrirte, cyansaures Alkaloid haltende Flüssigkeit beim Abdampfen keinen Harnstoff, sondern entwickelt durch Zersetzung der Cyansäure kohlensaures Ammoniak, und lässt das Alkaloid zurück. Liebig (*Ann. Pharm.* 6, 73). Letzterem Versuche lässt sich jedoch mit Berzelius keine grosse Beweiskraft zugestehen, da das Ammoniak mit seinem Paarling zu innig verbunden sein könnte, als dass es sich mit der Cyansäure in Harnstoff umzuwandeln vermöchte.

Diese Umstände, welche die Gegenwart von gebildetem Ammoniak in den Alkaloiden unwahrscheinlich machen, sprechen auch gegen die Annahme von Amid in denselben, für welche sich Laurent (*Compt. mensuels* 1, 41) erklärt, da die eigentlichen Amidverbindungen besonders mit Kali oder mit Säuren unter Wasserzersetzung Ammoniak liefern; hierdurch unterscheidet sich gerade das Furfuramid, welches keine Basis ist, von dem isomeren Furfurin.

Eine besondere Ansicht über die Constitution der Alkaloide s. bei Couerbe (*Ann. Chim. Phys.* 56, 185).

b. Verbindungen der Kerne mit Wasserstoff und Sauerstoff nach gleicher Atomzahl.

α. Verbindungen der Kerne mit 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff.

Aetherarten.

Die wenigen hierher gehörigen Verbindungen, welche man kennt, entstehen durch Erhitzen von Alkoholen mit wasserbegierigen Stoffen, besonders mit Vitriolöl. Indem diese den Alkoholen 1 At. Wasserstoff und Sauerstoff entziehen, geht der Aether über. — So liefert der Holzgeist, C^2H^2,H^2O^2, den Holzäther (Formäther), C^2H^2,HO, und der Weingeist, C^4H^4,H^2O^2, den Aether schlechtweg (Vinäther), C^4H^4,HO. Der Mylenäther (Myläther), $C^{10}H^{10},HO$, entsteht bei der Zersetzung von Hydrochlormylen durch Kali: $C^{10}H^{10},HCl + KO = C^{10}H^{10},HO + KCl$.

Man kann diesen Verbindungen auch die Formeln geben: C^2HO,H^2, C^4H^3O,H^2 und $C^{10}H^9O,H^2$, wofür ihr Verhalten bei mehreren Zersetzungen spricht.

Die Radicaltheorie bezeichnet die Aether als C^2H^3,O, — C^4H^5,O, — $C^{10}H^{11},O$, d. h. als Oxyde der hypothetischen metallähnlichen Radicale Methyl, C^2H^3, — Aethyl, C^4H^5, — und Amyl, $C^{10}H^{11}$.

Gerhardt u. A. verdoppeln ihr Atomgewicht, und schreiben die Formel des Weinäthers $C^8H^{10}O^2$, um die unpaaren Atomzahlen fortzuschaffen, und um ein halbatomiges Gas zu erhalten, da C^4H^5O ein 1-atomiges Gas liefert (IV, 49). Aber hiergegen spricht der niedrige Siedpunct der Aetherarten und der Umstand, dass sich z. B. aus dem Weinäther (wofern nicht Glühhitze einwirkt) kein Zersetzungsproduct erhalten lässt, welches mehr als 4 At. Kohlenstoff enthielte.

	Rohe Formel	*Ans.* 1	*Ans.* 2	oder:
Formäther	C^2H^3O	$= C^2H^2,HO$	$= C^2HO,H^2$	
	C^2H^2ClO	$= C^2HCl,HO$	$= C^2HO,HCl$	$= C^2ClO,H^2$
Gechlorter	C^2HCl^2O	$= C^2Cl^2,HO$	$= C^2ClO,HCl$	
	C^2Cl^3O	$= C^2Cl^2,ClO$	$= C^2ClO,Cl^2$	
Vinäther	C^4H^5O	$= C^4H^4,HO$	$= C^4H^3O,H^2$	
	C^4H^4ClO	$= C^4H^3Cl,HO$	$= C^4H^3O,HCl$	$= C^4H^2ClO,H^2$
Mit Chlor	$C^4H^3Cl^2O$	$= C^4H^2Cl^2,HO$	$= C^4H^2ClO,HCl$	$= C^4HCl^2O,H^2$
	C^4Cl^5O	$= C^4Cl^4,ClO$	$= C^4Cl^3O,Cl^2$	
Mit Chlor u. Schwefel	C^4H^3ClSO	$= C^4H^2ClS,HO$	$= C^4HClSO,H^2$	
Mit Schwefel	$C^4H^3S^2O$	$= C^4H^2S^2,HO$	$= C^4HS^2O,H^2$	
Myläther	$C^{10}H^{11}O$	$= C^{10}H^{10},HO$	$= C^{10}H^9O,H^2$	

Man begriff seit langer Zeit unter dem Namen von *Aether*, selten unter dem von *Naphtha* mehrere durch Flüchtigkeit, Geruch, Geschmack, geringe Löslichkeit in Wasser u. s. w. ausgezeichnete Verbindungen, welche bei der Behandlung des Weingeists mit verschiedenen Säuren, Chlormetallen u. s. w. erhalten wurden. Als man später den Holzgeist und das Fuselöl kennen lernte, dehnte man auch auf die aus diesen Alkoholarten auf ähnliche Weise erzeugten und entsprechend zusammengesetzten Verbindungen den Namen Aether aus. Man hat jedoch seitdem erkannt, dass die zu den Aetherarten gezählten Producte vermöge ihrer Zusammensetzung in 3 Classen zerfallen:

1. Einige lassen sich betrachten als Alkohol — 1 HO, oder als Kern + HO. Die französischen Chemiker bezeichnen sie als *Ethers du premier genre.* Diesen Verbindungen lasse man den alten Namen Aether. So wäre C^2H^3O als Holzäther oder Formäther, C^4H^5O als Vinäther und $C^{10}H^{11}O$ als Myläther zu bezeichnen.

2. Andere hierher gehörige Verbindungen, die gewöhnlich durch Behandlung eines Alkohols mit einer Wasserstoffsäure gebildet werden, lassen sich betrachten als Aether 1, worin das 1 At. Sauerstoff durch 1 At. des Ra-

dicals einer Wasserstoffsäure vertreten ist. Zu ihnen gehören z. B. C^4H^5S, — C^4H^5J, — C^4H^5Cl u. s. w. *Ethers du deuxième genre.* Der Dampf der hierher gehörenden Schwefelverbindungen ist 1-atomig, wie der der Aetherarten 1; aber der aller übrigen Aetherarten 2 ist halb-atomig. Ich nannte sie früher *Naphthen durch Wasserstoffsäuren erzeugt*, schlage aber jetzt den an Aether und Naphtha erinnernden Namen *Afer* vor. So gibt es Formafer, Vinafer und Mylafer. Diesen Namen wird der des Säureradicals vorgesetzt; so ist Chlor-Vinafer = C^4H^5Cl.

3. Endlich lassen sich viele aus Alkoholen durch Sauerstoffsäuren erhaltene ätherische Verbindungen betrachten als Verbindungen eines Aethers der ersten Classe mit unorganischen oder organischen Sauerstoffsäuren, letztere im hypothetisch trocknen Zustande gedacht. *Ethers du troisième genre.* Ich nannte sie früher *Naphthen durch Sauerstoffsäuren erzeugt*, und schlage jetzt den Namen *Ester* vor. So wäre C^2H^3O,SO^3 = Schwefel-Formester, C^4H^5O,NO = Salpetrig-Vinester und $C^{10}H^{11}O,C^2HO^3$ = Ameisen-Mylester.

β. *Verbindungen der Kerne mit 2 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff.*

Alkohole.

Zu den ausgemachteren Alkoholarten gehören folgende Verbindungen:

	Rohe Formel			*Ans. 1*				*Ans. 2*				
	C	H	O	C	H,	H	O	C	H	O,	H	O
Holzgeist	2	4	2	2	2	2	2	2	1	1	3	1
Weingeist	4	6	2	4	4	2	2	4	3	1	3	1
Fuselöl	10	12	2	10	10	2	2	10	9	1	3	1
Aethal	32	34	2	32	32	2	2	32	31	1	3	1

Der Holzgeist entsteht durch trockne Destillation, der Weingeist und, wie es scheint, auch das Kartoffelfuselöl durch Gährung, und das Aethal bei der Behandlung von Wallrathfett mit Kali.

Auch wenn man die erste Ansicht vorzieht, hat man nicht anzunehmen, dass die Alkohole die Verbindung eines Kerns mit 2 At. Wasser sind, sondern dass sich die 2 At. Wasserstoff und die 2 At. Sauerstoff *einzeln* an verschiedene Theile des Kerns gelagert haben, ohne zu Wasser verbunden zu sein. Erst wenn wasserbegierige Stoffe, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. einwirken, werden Wasserstoff und Sauerstoff disponirt, sich zu Wasser zu vereinigen. Hierbei wird, je nach den Umständen, entweder bloss 1 At. Wasserstoff und Sauerstoff entzogen, und es bleibt ein Aether, oder 2 Atome, und der Kern wird frei.

Nach der Radicaltheorie sind die Alkohole Hydrate der mit 1 O verbundenen Radicale Methyl, Aethyl und Amyl. So ist Holzgeist = Methyloxydhydrat = $C^2H^3,O + HO$; — Weingeist = Aethyloxydhydrat = $C^4H^5,O + HO$, — und Fuselöl = Amyloxydhydrat = $C^{10}H^{11},O + HO$. Aber Aether, in Wasser gelöst, gibt keinen Weingeist.

Wenn Sauerstoff in verschiedenen Formen auf die Alkohole schwächer einwirkt, so kann er mehreren derselben 2 At. Wasserstoff entziehen, und sie dadurch in Aldide verwandeln, z. B. Weingeist in Aldehyd C^4H^4,O^2; in andern Fällen treten zugleich noch 2 At. Sauerstoff an den Kern, und es entsteht eine 1-basische Säure. — So kann Holzgeist in Ameisensäure, C^2H^2,O^4; Weingeist in Essigsäure, C^4H^4,O^4; Fuselöl in Baldriansäure, $C^{10}H^{10},O^4$, und Aethal in Aethalsäure, $C^{32}H^{32},O^4$, übergehen. Auch Kalihydrat erzeugt aus den Alkoholen in der Hitze diese Säuren unter Wasserstoffgasentwicklung (IV, 119, δ).

Die Alkohole bilden mit vielen Wasserstoffsäuren unter Ausscheidung von 2 At. Wasser eine Reihe von ätherartigen Verbindungen (Afer), die man als Aether betrachten kann, worin das 1 At. Sauerstoff durch 1 At. des Radicals der Wasserstoffsäure vertreten ist. Mit Sauerstoffsäuren bilden sie theils eine ähnliche Reihe von ätherischen Verbindungen (Ester), theils, bei doppelter Säuremenge, eine Reihe von gepaarten Säuren.

Zweifelhafte Alkohole.

	Rohe Formel					Ans. 1							Ans. 2					
	C	H	Cl	O		C	H	Cl	O,	H	O		C	H	Cl	O,	H	O
Aceton	6	6		2	=	6	4			2	2	=	6	3		1	3	1
Mesitchloral	6	4	2	2	=	6	2	2		2	2	=	6	3	2	1	3	1
Hydrochinon	12	6		4	=	12	4		2	2	2	=	12	3		3	3	1
Chlorhydrochinon	12	5	1	4	=	12	3	1	2	2	2	=	12	2	1	3	3	1
Saligenin	14	8		4	=	14	6		2	2	2	=	14	5		3	3	1
Chlorsaligenin	14	7	1	4	=	14	5	1	2	2	2	=	14	4	1	3	3	1

Vom Aceton und Mesitchloral ist es sehr zweifelhaft, dass sie hierher gehören (s. Ketone); die übrigen hier genannten Verbindungen verdienen genauer auf ihre Alkohol-Natur geprüft zu werden. — Man könnte vielleicht auch hierher rechnen: Terpenthincampher, $C^{20}H^{20}O^{4} = C^{20}H^{16},H^{4}O^{4}$; Milchzucker, $C^{24}H^{20}O^{20} = C^{24}H^{18}O^{18},H^{2}O^{2}$; gemeinen Zucker, $C^{24}H^{22}O^{22} = C^{24}H^{18}O^{18},H^{4}O^{4}$, und Krümelzucker, $C^{24}H^{24}O^{24} = C^{24}H^{18}O^{18},H^{6}O^{6}$.

c. *Verbindungen der Kerne mit Sauerstoff.*

α. *Verbindungen derselben mit 2 At. Sauerstoff.*

Aldehyde im weiteren Sinne, oder Aldide.

Als LIEBIG den Weingeist durch Entziehung von 2 At. Wasserstoff in die Verbindung $C^{4}H^{4}O^{2}$ verwandelte, nannte er sie Aldehyd, von *Al*kohol *dehyd*rogenatum. Später fand man, dass mit diesem Aldehyd viele andere Stoffe in ihrer Zusammensetzung eine gewisse Aehnlichkeit haben, und belegte sie daher mit demselben Namen. Um Verwechslungen zu vermeiden, schlage ich vor, alle diese ähnlichen Verbindungen mit dem generischen Namen *Aldid* zu bezeichnen, und bloss dem Aldid der Vine-Reihe den ihm ursprünglich zukommenden Namen Aldehyd zu lassen.

Je nach der Natur der Kerne, zu welchen 2 At. Sauerstoff getreten sind, zerfallen die Aldide in folgende Classen, von welchen beispielsweise einige Arten:

1. *Aldide der Stammkerne.*

C	H, O		C	H, O	
4	4, 2	Aldehyd.	14	8, 2	Anisol.
6	4, 2	Acrolein.	14	12, 2	Cuminol.
8	8, 2	Butyraldid.	14	14, 2	Oenanthol.
10	10, 2	Valeraldid.	18	8, 2	Zimmtöl.
12	6, 2	Phänige Säure.	20	18, 2	Borneo-Campher.
12	10, 2	Mesitäther (?).	32	32, 2	Wallrathfett.
14	6, 2	Bittermandelöl.			

Die meisten dieser Aldide haben Neigung, noch 2 At. Sauerstoff aus Luft, Silberoxyd oder Salpetersäure u. s. w. aufzunehmen, und sich dadurch in eine 1-basische Säure zu verwandeln. So geht Aldehyd in Essigsäure über; Acrolein in Acrylsäure; Butyraldid in But-

tersäure; Bittermandelöl in Benzoesäure; Cuminol in Cuminsäure; Oenanthol in Oenanthylsäure, und Zimmtöl in Zimmtsäure. Diese Neigung zeigt sich auch bei einigen Aldiden der Chlorkerne, wodurch Säuren mit Chlorkernen gebildet werden.

2. *Aldide der Sauerstoffkerne.*

a. Die meisten der hierher gehörenden Verbindungen entstehen beim Erhitzen einer Säure theils für sich, theils mit trockner Phosphorsäure. Hierbei gehen die 1-basischen Säuren unter Verlust von 1 At. Wasser und 2-basische unter Verlust von 2 At. Wasser in den (hypothetisch trocknen) Zustand über, in welchem sie nach der Radicaltheorie in den scharf getrockneten Metallsalzen dieser Säuren neben Metalloxyd angenommen werden. Sie sind jedoch in diesem Zustande keine Säuren mehr (IV, 13 bis 14), sondern sie sind mit LAURENT als *Anhydride* zu unterscheiden; aber mit Wasser oder wässrigen Alkalien gehen sie durch Aufnahme des verlorenen Wasserstoffs und Sauerstoffs wieder in die Säure über, aus der sie entstanden sind. Es ist beachtungswerth, dass, mit Ausnahme der Maleinsäure, keine von denjenigen Säuren, deren Kern bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, in diesen Anhydridzustand übergeführt werden kann.

Es ist anzunehmen, dass bei dem Uebergange einer Säure in Anhydrid der dem Kern entzogene Wasserstoff durch Sauerstoff ausserhalb des Kerns ersetzt wird; aber beim Einwirken von Wasser auf das Anhydrid tritt dieser Sauerstoff wieder aus dem Kern heraus, um dem Wasserstoff des Wassers Platz zu machen. Die Erklärung wird einfacher, wenn man nach *Ans.* 2 annimmt, der durch Metall ersetzbare Wasserstoff einer Säure, nämlich 1 H bei einer 1-basischen, 2 H bei einer 2-basischen, befinde sich ausserhalb des Kerns, und diese 1 oder 2 At. H ausserhalb gehen bei der Anhydridbildung mit 1 oder 2 At. O der Hülle fort.

Einige dieser Anhydride, z. B. das der Camphersäure, bilden, wiewohl sie nicht sauer reagiren, mit Basen salzartige Verbindungen, die von denen, welche die Säuren bilden, aus denen sie entstanden, ganz verschieden sind.

Die Anhydride gehen in Berührung mit Wasser mehr oder weniger schnell wieder in die frühere Säure über, rascher beim Erhitzen, oder bei Gegenwart eines Alkalis. Das Campheranhydrid bleibt jedoch auch bei 2stündigem Kochen mit Wasser unverändert, während es aus seinen eigenthümlichen Verbindungen mit Kali, Bleioxyd u. s. w. durch stärkere Säuren wieder als gewöhnliche Camphersäure ausgeschieden wird. In seltenen Fällen verwandelt sich das Anhydrid beim Einwirken von Wasser statt in die ursprüngliche Säure, in eine damit isomere; so geht das Anhydrid, in welches die Itakonsäure durch Erhitzen verwandelt wird, beim Einwirken von Wasser langsam in die mit der Itakonsäure isomere Citrakonsäure über.

Wenn man diese Anhydride als entwässerte Säuren betrachten wollte, so müsste man, wie GERHARDT bemerkt, auch den gemeinen Campher, $C^{20}H^{16}O^2$, als eine entwässerte Säure ansehen, da er durch Erhitzen mit Wasser unter Aufnahme von H^2O^2 in Campholsäure, $C^{20}H^{18}O^4$, übergeht.

Folgende Säuren liefern folgende Anhydride:

	C	H	O,O	— HO	= C	H	O,O	
Maleinsäure	4	2	,4	1	4	1	1,2	Malein-Anhydrid.
Milchsäure	6	6	2,4	1	6	5	3,2	Milchsäure-Anhydrid.
Bernsteinsäure	8	6	2,6	2	8	4	4,2	Succin-Anhydrid.
Tartersäure	8	6	6,6	2	8	4	8,2	Tarter-Anhydrid.
Itakonsäure	10	6	2,6	2	10	4	4,2	Itakon-Anhydrid.
Phthalsäure	16	6	2,6	2	16	4	4,2	Phthal-Anhydrid.
Camphersäure	20	16	2,6	2	20	14	4,2	Campher-Anhydrid.

Auch das weiter unten aufzuführende Chlorphtalin-Anhydrid und Nitrophtalin-Anhydrid gehört hierher.

b. Folgende Aldide von Sauerstoffkernen entstehen nicht durch Entwässerung von Säuren; aber auch von ihnen geht wenigstens das Benzil beim Kochen mit wässrigem Kali unter Aufnahme von H^2O^2 in eine Säure, Benzilsäure, über, und das nicht in wässrigem Kali lösliche Hydranisyl verschwindet bei längerem Kochen damit, vielleicht aus derselben Ursache. Das Hydranisyl gleicht darin den Aldiden der Stammkerne, dass es an der Luft allmälig in Anissäure, $C^{20}H^{12}O^2,O^4$, übergeht. Eben so geht die salicylige Säure durch verschiedene oxydirende Behandlungen in Salicylsäure, $C^{14}H^6O^6$, über.

$C^{12}H^4O^2,O^2$	Chinon	$C^{20}H^{12}O^4,O^2$	Petersiliencampher (?)
$C^{14}H^6O^2,O^2$	Salicylige Säure	$C^{20}H^{12}O^2,O^2$	Nelkensäure (?)
$C^{16}H^8O^2,O^2$	Hydranisyl	$C^{28}H^{10}O^2,O^2$	Benzil
$C^{18}H^6O^2,O^2$	Cumarin	$C^{40}H^{30}O^2,O^2$	Pininsäure (?)

3. *Aldide der Iod-, Brom- und Chlor-Kerne.*

C^4HJ^3,O^2	Iodal	$C^{14}H^5J,O^2$	Iodbenzoyl
C^4HBr^3,O^2	Bromal	$C^{14}H^5Br,O^2$	Brombenzoyl
C^4HCl^3,O^2	Chloral	$C^{14}H^5Cl,O^2$	Chlorbenzoyl
C^4Cl^4,O^2	Chloraldehyd	$C^{14}H^7Br,O^2$	Bromanisol
C^8H^7Cl,O^2	Chlorabutyraldid	$C^{14}H^7Cl,O^2$	Chloranisol
$C^8H^6Cl^2,O^2$	Chlorebutyraldid	$C^{16}H^4BrNO^2,O^2$	Bromisatin
$C^6H^4Cl^4,O^2$	Chlorobutyraldid	$C^{16}H^3Br^2NO^2,O^2$	Bibromisatin
$C^{12}H^3Br^3,O^2$	Bromphänissäure	$C^{16}H^4ClNO^2,O^2$	Chlorisatin
$C^{12}H^4Cl^2,O^2$	Chlorphänessäure	$C^{16}H^3Cl^2NO^2,O^2$	Bichlorisatin
$C^{12}H^3Cl^3,O^2$	Chlorphänissäure	$C^{18}H^4Cl^4,O^2$	Chlorocinnose
$C^{12}HCl^5,O^2$	Chlorphänussäure		

Zugleich Sauerstoff im Kern haltend;

$C^{12}HCl^3O^2,O^2$	Chlorchinon	$C^{14}H^5BrO^2,O^2$	Bromsalicylige Säure
$C^{12}Cl^4O^2,O^2$	Chloranil	$C^{16}H^4Cl^2O^2,O^2$	Chlorphthal-Anhydrid
$C^{14}H^5ClO^2,O^2$	Chlorsalicylige Säure		

4. *Aldide der Stickstoffkerne.*

C^2HN,O^2	Cyansäure	$C^{28}H^{11}N,O^2$	Benzilimid (?)
$C^{16}H^5NO^2,O^2$	Isatin	$C^{42}H^{15}NO^2,O^2$	Pikryl (?)
$C^{16}H^6NO,O^2$	Isatan		

5. *Aldide der Amidkerne.*

C	H	N	O			
2	4	2	2	=	C^2Ad^2,O^2	Harnstoff
4	4	2	4	=	$C^4Ad^2O^2,O^2$	Oxamid
6	7	1	4	=	$C^6H^5AdO^2,O^2$	Lactamid
8	6	2	4	=	$C^8H^2Ad^2O^2,O^2$	Fumaramid
8	9	1	2	=	C^8H^7Ad,O^2	Butyramid
8	8	2	4	=	$C^8H^4Ad^2O^2,O^2$	Succinamid
34	35	1	2	=	$C^{34}H^{33}Ad,O^2$	Margaramid

C	H	N	O			
8	8	2	6	=	$C^8H^6AdNO^4,O^2$	Asparagin
10	6	2	2	=	$C^{10}H^2Ad^2,O^2$	Pyromucamid
12	12	2	12	=	$C^{12}H^8Ad^2O^{10},O^2$	Mucamid
14	7	1	2	=	$C^{14}H^5Ad,O^2$	Benzamid
14	7	1	4	=	$C^{14}H^5AdO^2,O^2$	Salicylamid
16	6	1	5	=	$C^{16}H^4AdO^3,O^2$	Phthalamid
16	7	2	3	=	$C^{16}H^5AdNO,O^2$	Amasatin
28	11	1	4	=	$C^{28}H^9AdO^2,O^2$	Benzimid
40	19	1	16	=	$C^{40}H^{17}AdO^{14},O^2$	Opiammon

Zugleich Chlor im Kern haltend:

$C^4Cl^3H^2NO^2$	=	C^4Cl^3Ad,O^2	Chloracetamid
$C^{12}Cl^2H^4N^2O^4$	=	$C^{12}Cl^2Ad^2O^2,O^2$	Chloranilamid

6. *Aldide der Nitrokerne.*

$C^{12}H^4N^2O^{10}$	=	$C^{12}H^4X^2,O^2$	Nitrophänessäure
$C^{12}H^3N^3O^{14}$	=	$C^{12}H^3X^3,O^2$	Nitrophänissäure
$C^{14}H^7NO^6$	=	$C^{14}H^7X,O^2$	Nitranisol
$C^{14}H^6N^2O^{10}$	=	$C^{14}H^6X^2,O^2$	Binitranisol
$C^{14}H^5NO^8$	=	$C^{14}H^5XO^2,O^2$	Nitrosalicylige Säure
$C^{16}H^5NO^8$	=	$C^{16}H^5XO^2,O^2$	Nitrophthalanhydrid
$C^{14}H^6N^2O^8$	=	$C^{14}H^4AdXO^2,O^2$	Anilamid

Die meisten Aldide sind krystallisch; mehrere ölig; wenige, wie Aldehyd, dünnflüssig; mit der vermehrten Zahl der Kohlenstoffatome, so wie mit dem Gehalt an Iod, Brom, Chlor, Amid und Untersalpetersäure nimmt die Neigung zum starren Zustande zu.

Die meisten Aldide sind, sofern sich nicht eine Säure in ihnen gebildet hat, neutral.

Aber mehrere röthen auch im unveränderten Zustande Lackmus, und zeigen auch darin ihren sauren Charakter, dass sie mit Salzbasen, bisweilen selbst unter Eliminirung von 1 At. Wasser, salzartige Verbindungen eingehen. — So die phänige Säure, mit ihren durch Brom, Chlor oder Untersalpetersäure substituirten Modificationen, die salicylige Säure, nitrosalicylige Säure und Nelkensäure. Brom, Chlor oder Untersalpetersäure im Kern scheint den sauren Charakter sehr zu erhöhen, wenn man wenigstens die phänige Säure mit der durch Brom, Chlor oder Untersalpetersäure substituirten Säure vergleicht.

Aber diese sauren Aldide unterscheiden sich nach GERHARDT's Bemerkung dadurch von den übrigen Säuren, dass sie nicht fähig sind, mit Holzgeist, Weingeist oder Fuselöl Ester-artige Verbindungen einzugehen, und dass sie in Verbindung mit 2 At. Schwefelsäure eine 1-basische gepaarte Säure bilden, während andere 1-basische Säuren mit 2 At. Schwefelsäure, GERHARDT's Gesetz gemäss (IV, 188), 2-basische Säuren erzeugen. — Es wäre vielleicht angemessen, diese als Säuren auftretenden Aldide überall durch das Anhängsel *ig* zu bezeichnen, wie dieses schon bei der salicyligen Säure eingeführt ist; also phänige Säure statt Phänsäure u. s. w.

Andererseits zeigen die Aldide der Amidkerne eher einen basischen Charakter, der besonders beim Harnstoff auffallend ist. Diese Aldide sind auch dadurch ausgezeichnet, dass sie theils durch Erhitzen mit Wasser, theils durch Behandlung mit fixen Alkalien, mit Säuren u. s. w. unter Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff

wieder in Ammoniak und in die (meist saure) Verbindung zerlegt werden, aus welcher sie durch Ammoniak erzeugt worden waren.

β. Verbindungen der Kerne mit 4, 6 oder 8 At. Sauerstoff.

Ein-, zwei- und drei-basische Säuren.

Organische Säuren im engern Sinne.

Alle Verbindungen eines Kerns mit 4, 6 und mehr At. Sauerstoff verhalten sich als ausgemachte Säuren. — Ausser diesen gibt es aber noch 2 andere Arten von organischen Säuren, nämlich die sauren Aldide und, mit Wasserstoffsäuren zu vergleichende Kerne, wie Hydrocyan.

Viele der Säuren im engern Sinne kommen in der Natur vor, gewöhnlicher im Pflanzenreiche, als im Thierreiche; viele andere werden künstlich erzeugt, z. B. bei der Zersetzung anderer organischer Verbindungen durch trockne Destillation; bei ihren Veränderungen durch Luft, Salpetersäure, Chromsäure, Schwefelsäure, schmelzendes Kalihydrat, kochendes wässriges Kali, Wasser u. s. w.

Die meisten bestehen bloss aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und werden, da sie vorzugsweise im Pflanzenreiche zu Hause sind, oder aus Pflanzenstoffen künstlich erzeugt werden, häufig als *Pflanzensäuren*, oder *vegetabilische Säuren*, unterschieden. Unter diesen finden sich mehrere vom stärksten sauren Charakter, so dass sie selbst den stärksten Mineralsäuren in ihrer Affinität zu den Salzbasen nicht nachstehen, und gleich diesen im concentrirten Zustande giftig wirken, z. B. Oxalsäure. Sie sind um so stärkere Säuren, je weniger Atome Kohlenstoff und Wasserstoff ihren Kern bilden, mit welchem die 4 oder 6 At. Sauerstoff ausserhalb verbunden sind, und je mehr At. Wasserstoff des Kerns durch Sauerstoff substituirt sind. Mit der Zunahme der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im Kern werden die Säuren immer schwächer, so dass sie ihren sauren Geschmack und ihre Löslichkeit in Wasser verlieren, Lackmus kaum noch röthen, und dass ihnen selbst die Kohlensäure den Besitz der Basis streitig macht. — Sie sind um so specifisch schwerer als Wasser, je mehr sie Sauerstoff halten, während die an Kohlenstoff und Wasserstoff reicheren auf demselben schwimmen. Wenige von ihnen sind bei 0° dünnflüssig, syrupartig oder ölig, wie Ameisensäure, Milchsäure, Buttersäure, Oelsäure; die meisten sind starr und zwar meistens krystallisch, aber in der Hitze grösstentheils noch vor ihrer Zersetzung schmelzbar. Fast alle sind farblos. — Sie sind dem grössten Theile nach unzersetzt verdampfbar, um so leichter, je weniger Elementaratome sie enthalten, und je weniger unter diesen die des Sauerstoffs vorherrschen.

Andere Säuren halten Stickstoff, theils als solchen, theils als Amid, theils als Untersalpetersäure. Einige Säuren, in welchen man Stickstoff als solchen anzunehmen pflegt, wie Harnsäure, Cholsäure, kommen natürlich vor, und werden als *thierische* oder *animalische Säuren* unterschieden, andere, wie Anthranilsäure, Isatinsäure und

Asparagsäure, werden durch Erhitzen anderer Stickstoff-haltender Verbindungen mit Kalihydrat oder wässrigem Kali erzeugt. Sie haben alle einen sehr schwach sauren Charakter. Sie sind krystallisch, farblos, und nicht im unzersetzten Zustande verflüchtigbar.

Die *Amidsäuren* entstehen entweder dadurch, dass 1 At. Wasserstoff einer stickstofffreien 2-basischen Säure mittelst Einwirkens von Ammoniak durch Amid substituirt wird (IV, 123 bis 127), theils dadurch, dass in einer 1-basischen Nitrosäure mittelst Hydrothions die 4 At. Sauerstoff der Nitrosäure durch 2 At. Wasserstoff ersetzt werden (IV, 67). — Sie sind, auch wenn sie aus einer 2-basischen Säure entstanden, 1-basisch und besitzen nur einen schwach sauren Charakter. Beim Kochen mit wässrigem Kali liefern die durch Ammoniak erzeugten, unter Entwicklung von Ammoniak, wieder die ursprüngliche Säure in Verbindung mit Kali.

Die *Nitrosäuren* entstehen bei der Behandlung anderer Säuren mit Salpetersäure, wobei 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Untersalpetersäure vertreten wird, und wobei die Säure 1- oder 2-basisch bleibt, wie zuvor. Sie sind meist gelb und bitter, selten unzersetzt verdampfbar. Bei raschem Erhitzen verzischen oder verpuffen sie, besonders nach der Verbindung mit fixen Basen.

Der gemeinschaftliche Charakter aller dieser Säuren, wie der der übrigen, liegt darin, dass sie fähig sind, mit Salzbasen unter wechselseitiger, mehr oder weniger vollständiger Neutralisation Verbindungen, Salze, zu bilden.

In Hinsicht des Verhältnisses, nach welchem sie sich mit den Basen vereinigen, zerfallen sie, gleich den unorganischen Säuren, in 1-, 2- und 3-basische (I, 462 bis 463). Hiernach braucht 1 At. einer 1-basischen Säure zur Bildung eines normalen Salzes 1 At. von Ammoniak oder von einem Metalloxyd, welches MO oder M^2O ist. Ein At. einer 2-basischen Säure braucht hierzu 2 At. und 1 At. einer 3-basischen Säure 3 At. einer solchen Basis.

Nachdem durch Graham die Existenz einer 1-, 2- und 3-basischen Phosphorsäure erwiesen worden war, that 1838 Liebig (*Ann. Pharm.* 26, 113) zuerst dar, dass auch viele organische Säuren als mehrbasische zu betrachten seien, namentlich die Knall-, Itakon-, Tarter-, Tartral-, Tartrel-, Aepfel-, Asparag-, Schleim-, Komen- und Gallus-Säure als 2-basisch und die Cyanur-, Cyanyl-, Citron-, Mekon- und Gerb-Säure als 3-basisch. Hierzu sind später noch mehrere gekommen.

Laurent nimmt nach Ans. 1 in jeder 1-basischen Säure 4 und in jeder 2-basischen Säure 6 At. Sauerstoff ausserhalb des Kerns an, und schreibt daher die Benzoesäure: $C^{14}H^6,O^4$, und die Camphersäure $C^{20}H^{16}O^2,O^6$; demgemäss würde man in einer 3-basischen Säure 8 At. Sauerstoff ausserhalb des Kerns anzunehmen und z. B. die Mekonsäure durch $C^{14}H^4O^6,O^8$ auszudrücken haben. — Man kann aber auch nach Ans. 2 so viele At. Wasserstoff ausserhalb des Kerns verlegen, als die Säure At. Basis sättigt, und also die Benzoesäure durch $C^{14}H^5O,HO^3$, die Camphersäure durch $C^{20}H^{14}O^4,H^2O^4$ und die Mekonsäure durch $C^{14}HO^9,H^3O^5$ ausdrücken. An die Stelle dieser 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff ausserhalb des Kerns treten dann in einem gewöhnlichen Metallsalze eben so viele Atome Metall. Die Gründe für und wider diese 2 Ansichten finden sich (IV, 18 bis 19 u. 29 bis 33). Die letztere Ansicht macht den Uebergang zu Liebig's Vorschlag, auch diese Säuren als Wasser-

säuren zu betrachten, als Verbindungen eines Radicals mit 1, 2 oder 3 H, wonach obige 3 Säuren die Formeln erhalten: $C^{14}H^5O^4,H$, $C^{20}H^{14}O^8,H^2$ und $C^{14}HO^{14},H^3$.

Es ist schwierig, mit einiger Sicherheit zu entscheiden, ob man einer Säure eine solche Formel zu geben hat, dass sie 1-basisch ist, oder eine doppelt so grosse, dass sie 2-basisch, oder eine 3fach so grosse, dass sie 3-basisch ist. Ist z. B. die Oxalsäure 1-basisch = C^2HO^4 (C^2H,O^4) oder 2-basisch = $C^4H^2O^8$ ($C^4H^2O^2,O^6$)? Ist die Cyanursäure 1-basich = C^2NHO^2 oder 3-basisch = $C^6N^3H^3O^6$? Folgende Verhältnisse dienen vorzüglich zur Entscheidung solcher Fragen:

1. *Ganze Atome.* Man darf in 1 At. einer Säure nicht Brüche von Atomen der Elemente annehmen. Die möglichst für sich getrocknete Citronsäure ist = $C^{12}H^8O^{14}$, oder im hypothetisch trocknen Zustande = $C^{12}H^5O^{11}$. Aber nach diesen Formeln ist sie 3-basisch. Wollte man sie nun 1-basisch machen, so hätte man diese Formeln durch 3 zu theilen, und würde für die für sich getrocknete Säure $C^4H^{2\,2/3}O^{4\,2/3}$ und für die hypothetisch trockne Säure $C^4H^{1\,2/3}O^{3\,2/3}$ erhalten. Also ist sie 3-basisch. Liebig. — Eben so ist die Mekonsäure, 3-basisch genommen, für sich = $C^{14}H^4O^{14}$ und im hypothetisch trocknen Zustande = $C^{14}HO^{11}$, also ist auch hier keine Division zulässig. Liebig. — Eben so ist die Asparagsäure, $C^8H^7NO^8$, nach Liebig (nicht nach O. Henry) 2-basisch; wollte man die Formel mit 2 theilen, so würde man halbe Atome H und N erhalten.

2. *Paare Atomzahl.* Da es sich sonst als Gesetz zeigt, dass die organischen Verbindungen immer eine paare Zahl von Kohlenstoffatomen halten, so möchte man berechtigt sein, Säuren, die als 1-basisch genommen, eine Ausnahme machen, als 2-basische zu betrachten, falls nicht wichtigere Gründe dagegen sprechen. So bei Mesoxalsäure, C^3HO^5, Krokonsäure, C^5HO^5, Brenzweinsäure, $C^5H^4O^4$, Itakonsäure und Citrakonsäure, $C^5H^3O^4$, Gallussäure, $C^7H^3O^5$ u. s. w. — Aber auch unpaare Zahlen der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome müssen, da sie selten vorkommen, zur Verdopplung des Säureatoms geneigt machen, falls noch andere Gründe hierfür sprechen. So bei Oxalsäure, C^2HO^4, Mellithsäure, C^4HO^4, Aepfelsäure, $C^4H^3O^5$, Tartersäure, $C^4H^3O^6$, Bernsteinsäure, $C^4H^3O^4$, Schleimsäure, $C^6H^5O^8$ u. s. w.

3. *Siedpunct.* Es lässt sich aus der Formel einer Verbindung ihr Siedpunct annäherungsweise berechnen (IV, 50 bis 56). Ist daher der Siedpunct einer Säure bekannt, so kann man diejenige Zahl von Elementaratomen in ihr festsetzen, welche dem Siedpuncte am besten entspricht.

Nimmt man die Oxalsäure 1-basisch = C^2HO^4, und vergleicht sie mit der bei 99° siedenden Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, von der sie sich bloss durch 1 H weniger unterscheidet, so müsste ihr Siedpunct ungefähr bei 99 + 7,5 = 106,5° liegen, da nach Gerhardt's Gesetz 2 H weniger den Siedpunct um 15° erhöhen. Aber die Oxalsäure kommt erst bei 212° ins Kochen, und da sie sich hierbei einem Theil nach in zersetzter Gestalt verflüchtigt, so liegt ihr wahrer Siedpunct noch höher. Dieses spricht gegen die 1-basische Natur der Oxalsäure. Nimmt man sie dagegen 2-basisch = $C^4H^2O^2,O^6$ und berechnet den Siedpunct nach (IV, 55), so gibt C^4H^2 — 15°; 2 O im Kern 25°, und 6 O aussen entweder 200 oder 250°; und so berechnet sich der Siedpunct entweder zu 210 oder zu 260°, was jedenfalls der Beobachtung viel näher kommt.

Da die Weinsäure bei raschem Erhitzen zwischen 200 und 300°, unter *völliger* Zersetzung kocht, so muss ihr Siedpunct noch bedeutend höher liegen. Je nachdem man sie 1- oder 2-basisch nimmt, berechnen sich folgende Siedpuncte:

1-basisch = $C^4H^3O^2,O^4$		*2-basisch* = $C^8H^6O^6,O^6$	
C^4H^3	— 22,5°	C^8H^6	+ 25°
2 O innen	+ 25	6 O innen	150°
4 O aussen	150	6 O aussen, höchstens	250
Siedpunct	152,5°	Siedpunct	425°

Hiernach ist sowohl die Weinsäure, als auch die damit isomere, sich in der Hitze ganz gleich verhaltende Traubensäure als 2-basisch zu betrachten.

Die Mellithsäure hält eine 200° übertreffende Hitze ohne Verflüchtigung und ohne Zersetzung aus. 1-basisch ist sie = C^4H,O^4; und 2-basisch = $C^8H^2O^2,O^6$. Auch hier nöthigt die Rechnung zur Verdopplung des Atomgewichts:

C^4H	— 7,5°	C^8H^2	+ 55°
4 O aussen	+ 150	2 O innen	25
	142,5°	6 O aussen höchstens	250
			330°

Bei der Brenzweinsäure, welche bei 188° unter geringer Zersetzung kocht, berechnet sich der Siedpunct zu höchstens 137,5°, wenn man die Formel C^5H^4,O^4 annimmt, aber zu wenigstens 220°, wenn man von $C^{10}H^8O^2,O^6$ ausgeht, und für die 6 O aussen bloss 150° rechnet.

Da der Siedpunct der übrigen streitigen Säuren noch weniger genau bekannt ist, als der der hier betrachteten, so lässt sich bei ihnen die hier vorgelegte Methode nicht anwenden.

4. *Verhalten zu den Salzbasen.* *a.* Die 2-basischen Säuren haben grössere Neigung, als die 1-basischen, ausser den normalen Salzen, worin die 2 H durch 2 Metall vertreten werden, auch saure zu bilden, in welchen bloss 1 H durch 1 Metall substituirt ist. Solche Salze kommen vorzüglich beim Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde und Silberoxyd vor. Liebig. Doch geben lange nicht alle 2-basische Säuren diese sauren Salze.

b. Die 2-basischen Säuren haben grössere Neigung, Doppelsalze zu bilden, sofern das 1 At. H durch dieses, das andere durch jenes Metall vertreten werden kann (oder das 1 At. HO durch dieses, das andere durch jenes Metalloxyd ausgetrieben werden kann). Ein saures Salz einer 2-basischen Säure nimmt daher oft noch ein anderes Metall auf, um ein normales Doppelsalz zu bilden. Als besonders charakteristisch für die 2-basischen Säuren wird es angesehen, dass sie oft mit 2 sich sehr nahe stehenden Basen Doppelsalze bilden, z. B. Tartersäure mit Kali und Natron oder mit Kali und Ammoniak.

c. Nicht zulässig ist Hagen's (*Ann. Pharm.* 38, 257) Gesetz, dass, wenn ein Salz einer Säure, die man als 1-basisch nimmt, sich mit einem halben Atome Wasser verbindbar zeigt, man ihr Atomgewicht verdoppeln muss; denn der krystallisirte essigsaure Strontian ist $C^4H^3SrO^4 + \frac{1}{2}HO = SrO,C^4H^3O^3 + \frac{1}{2}HO$, und doch sprechen gegen die Verdopplung des Atomgewichts der Essigsäure alle übrige Verhältnisse auf das bestimmteste. Man muss in einer solchen Verbindung 2 At. trocknes essigsaures Salz auf 1 At. Wasser annehmen. Fresenius.

d. Auch Gerhardt's Grundsatz, dass bloss 2-basische Säuren Amidsäuren zu liefern vermögen, kann nichts entscheiden, weil man sich z. B. bei dem Uebergange der Oxalsäure in Oxaminsäure eben so gut denken kann, dass hierbei 2 At. Oxalsäure, dieselbe als 1-basisch genommen, beim Einwirken des Ammoniaks zu 1 At. Oxaminsäure zusammentreten, und weil sich neuerdings gezeigt hat, dass sogar eine ausgemacht 1-basische Säure, die Benzoesäure, $C^{14}H^6,O^4$ (freilich nicht durch Behandlung mit Ammoniak) die Benzaminsäure, $C^{14}H^5Ad,O^4$, liefern kann.

Ueber die mehrbasischen Säuren vergl. Liebig (*Ann. Pharm.* 26, 113 und *Chim. organ.* 1, 6 bis 11). Fresenius (*Ann. Pharm.* 53, 237).

Nach diesen Grundsätzen ist folgende tabellarische Uebersicht der bekannteren 1-, 2- und 3-basischen Säuren entworfen.

A. Einbasische Säuren.

a. Einbasische Säuren mit Stammkern.

1. Der Kern hält gleichviel Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome.

C	H	O		Schmelzp.
2	2	4	Ameisensäure	
4	4	4	Essigsäure	
6	6	4	Metacetsäure	
8	8	4	Buttersäure	
10	10	4	Baldriansäure	
12	12	4	Capronsäure	
14	14	4	Oenanthylsäure	
16	16	4	Caprylsäure	
18	18	4	Azoleinsäure, Pelargons.	
20	20	4	Caprinsäure	18°
24	24	4	Pichurimtalgsäure	43°
27	27	4	Cocostalgsäure *)	35°
28	28	4	Myristinsäure	49°
30	30	4	Behensäure	43°
32	32	4	Aethalsäure u. Palmitins.	55 u. 60°
34	34	4	Margarinsäure	58°
35	35	4	Stearophansäure *)	68°
38	38	4	Talgsäure **)	70°
68	68	4	Cerinsäure (?)	65°

Wie mit der Zunahme des Kerns der Siedpunct dieser Säuren steigt (IV, 50), so steigt damit auch der Schmelzpunct; bloss die Cocostalgsäure und die Cerinsäure machen eine Ausnahme. vgl. Dumas (*Compt. rend.* 15, 935; auch *Ann. Pharm.* 45, 330; auch *J. pr. Chem.* 28, 330). — Laurent (*Compt. rend.* 21, 852).

Auch nimmt nach Redtenbacher (*Ann. Pharm.* 59, 50) die Löslichkeit der Barytsalze dieser Säuren in Wasser in dem Verhältniss ab, in welchem ihr Gehalt an C^2H^2 steigt.

2. Im Kern ist die Zahl der Kohlenstoffatome überwiegend.

C	H	O	
4	2	4	Maleinsäure
6	4	4	Acroleinsäure
10	8	4	Angelicasäure
12	4	4	Metagallussäure (?)
12	10	4	Pyroterebilsäure
14	6	4	Benzoesäure
14	8	4	Pyroguajaksäure
18	8	4	Zimmtsäure
20	12	4	Cuminsäure
20	18	4	Campholsäure
30	24	4	Leinölsäure (?)
30	28	4	Moringasäure
36	34	4	Oelsäure u. Elaidinsäure
40	30	4	Pininsäure u. Sylvinsäure (?)
28	12	5	*Acide stilveux*
28	12	6	Benzilsäure

Die 2 zuletzt aufgezählten Säuren machen vor der Hand eine Ausnahme von der Regel, dass 1-basische Säuren 4 O ausserhalb des Kerns halten; eben so die Oenanthsäure = $C^{14}H^{13}O^2$.

b. Einbasische Säuren mit Sauerstoffkern.

Kern C	Kern H	Kern O	O	
6	4	2	4	Brenztraubensäure
6	6	2	4	Milchsäure
8	6	2	4	Glucinsäure (?)
10	4	2	4	Pyromekonsäure u. Brenzschleimsäure
12	8	2	4	Guajaksäure (?)
14	6	2	4	Salicylsäure u. Ampelins.
14	10	4	4	Terebilsäure
16	8	2	4	Anissäure
18	8	2	4	Cumarinsäure
18	10	4	4	Veratrinsäure
20	10	6	4	Opiansäure
40	36	2	4	Lithofellinsäure
40	12	8	4	Huminsäure (?)
40	14	8	4	Ulminsäure (?)
28	10	2	5	*Acide stilbeseux*

Auch hier macht *Acide stilbeseux* mit seinen 5 O ausserhalb eine Ausnahme.

---

*) Laurent nimmt die Cocostalgsäure zu $C^{26}H^{26}O^4$ und die Stearophansäure zu $C^{36}H^{36}O^4$ an.

**) So nach Gerhardt's Annahme, mit welcher jedoch die Versuche keineswegs stimmen.

c. *Einbasische Säuren mit Chlor- oder Brom-Kern.*

Kern C	H	Cl	O	Säure
4	3	1	4	Besondere Chloressigsäure
4	1	3	4	Chloressigsäure
8	6	2	4	Chlorbuttersäuren
8	4	4	4	Chlorbuttersäuren
10	7	3	4	Chlorbaldriansäure

Kern C	H	Cl	Br	O	O	Säure
14	5	1		2	4	Chlorsalicylsäure
14	4	2		2	4	Bichlorsalicylsäure
14	5		1	2	4	Bromsalicylsäure
14	4		2	2	4	Bibromsalicylsäure
16	7		1	2	4	Bromanissäure
20	5	1		2	4	Chlornaphthalsäure

d. *Einbasische Säuren mit Stickstoff-, Amid- oder Nitro-Kern.*

Kern C	H	Cl	N	O	O	Formel und Säure
8	7		1	4	4	Asparagsäure (?).
14	7		1		4	Anthranilsäure.
16	7		1		6	Isatinsäure.
4	3		1	2	4	$= C^4HAdO^2,O^4$ Oxaminsäure.
12	3	2	1	2	4	$= C^{12}HAdCl^2O^2,O^4$ Chloranilam.
14	7		1		4	$= C^{14}H^5Ad,O^4$ Benzaminsäure.
12	3		3		16	$= C^{12}H^3X^3,O^4$ Styphninsäure = Oxypikrinsäure.
14	5		1	4	4	$= C^{14}H^5X,O^4$ Nitrobenzoesäure.
14	5		1	6	4	$= C^{14}H^5XO^2,O^4$ Nitrosalicylsäure = Indigsäure.
16	7		1	6	4	$= C^{16}H^7XO^2,O^4$ Nitranissäure.
18	7		1	4	4	$= C^{18}H^7X,O^4$ Nitrozimmtsäure.

e. *Einbasische Säure eines Arsenkerns.*

$C^4H^5AsO^4$, oder C^4H^3Ar,O^4 Kakodylsäure (?).

B. Zweibasische Säuren.

a. *Mit Sauerstoffkern.*

Kern C	H	O	O	Säure
4	2	2	6	Oxalsäure
6	2	4	6	Mesoxalsäure
8	2	2	6	Mellithsäure
8	4	2	6	Fumarsäure
8	6	2	6	Bernsteinsäure
8	6	4	6	Aepfelsäure
8	6	6	6	Tarters. u. Traubens.
10	2	4	6	Krokonsäure
10	6	2	6	Itakonsäure u. Citrakonsäure
10	8	2	6	Brenzweinsäure
10	8	4	6	Lipinsäure
12	4	4	6	Komensäure
12	10	2	6	Adipinsäure

Kern C	H	O	O	Säure
12	10	10	6	Zuckersäure, Schleims. u. Paraschleimsäure
14	4	6	6	Chelidonsäure
14	6	4	6	Gallussäure
14	6	8	6	Rhodizinsäure (?)
14	12	2	6	Pimelinsäure
14	12	6	6	Chinasäure
16	6	2	6	Phthalsäure
16	14	2	6	Korksäure
20	10	6	6	Hemipinsäure
20	16	2	6	Camphersäure
20	18	2	6	Fettsäure
20	18	4	6	Azelainsäure
24	16	10	6	Acide kalisaccharique
68	67	1	6	Talgsäure (?)

b. *Zweibasische Säuren mit Chlor- oder Brom-Kern.*

$C^{12}H^2Cl^2O^2,O^6$ Chloranilsäure. — $C^{28}H^{11}Cl,O^{10}$ Acide chlostilbavique. — $C^{28}H^{11}Br,O^{10}$ Acide brostilbavique. — Die 2 letzten Säuren zeigen wieder die Anomalie, dass sie zu viel Sauerstoff ausserhalb des Kerns halten.

c. *Zweibasische Säuren mit Stickstoffkern.*

$C^6H^2N^2,O^6$ Parabansäure. — $C^8H^7NO^2,O^6$ Asparagsäure (?).

d. *Zweibasische Säuren mit Nitrokern.*

$C^{16}H^5NO^{12} = C^{16}H^5XO^2,O^6$ Nitrophthalsäure.
$C^{28}H^{11}NO^{14} = C^{28}H^{11}X,O^{10}$ Nitrostilbinsäure. Hier wieder die Anomalie.

Es ist bemerkenswerth, dass der Kern keiner 2-basischen Säure bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, sondern immer auch Sauerstoff oder Stickstoff hält.

C. Dreibasische Säuren.

$C^{12}H^6O^4,O^8$ Akonitsäure.
$C^{12}H^8O^6,O^8$ Citronsäure.
$C^{14}H^4O^6,O^8$ Mekonsäure.
$C^{18}H^8O^4,O^8$ Gerbsäure.
$C^6N^3H^3O^6$ Cyanursäure.

Die Cyanursäure fügt sich vermöge ihres zu geringen Sauerstoffgehalts nicht der *Ansicht 1*, dass 3-basische Säuren 8 O ausserhalb des Kerns enthalten; sie würde nach der *Ansicht* 2 zu schreiben sein: C^6N^3O,H^3O^5. Vielleicht kommt dieses jedoch auf Rechnung der Anomalien, welche die Cyanverbindungen überhaupt zeigen.

Bei der trocknen Destillation theils für sich, theils mit fixen Alkalien zerfallen viele organische Säuren in einfache Zersetzungsproducte, nämlich einerseits in Kohlensäure und Wasser oder beide zugleich, andrerseits in eine bald neutrale, bald saure organische Verbindung.

Die *1-basischen Säuren* verflüchtigen sich bei ihrer Destillation für sich grösstentheils unzersetzt; nur solche, die ein grosses Atomgewicht haben, oder deren Kern nicht bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, sondern auch Sauerstoff oder Stickstoff enthält, erleiden eine meist nur theilweise Zersetzung, bei welcher neutrale Producte oder höchstens 1-basische Säuren entstehen.

Dagegen zerfallen viele Verbindungen der 1-basischen Säuren mit 1 At. eines fixen Alkalis bei der trocknen Destillation in kohlensaures Alkali und in eine neutrale, zu den Ketonen gehörende Verbindung (IV, 120). Wenn ferner die Säure mit einem grossen Ueberschuss eines trocknen fixen Alkalis innig gemengt und erhitzt wird, welches zur Bildung einer möglichst grossen Menge von Kohlensäure disponirt, so werden alle 4 At. Sauerstoff ausserhalb des Kerns zur Bildung derselben verwendet, und es geht der Kern der Säure — 2 At. Kohlenstoff über (IV, 120). — Dieses übergehende Product ist bald frei von Sauerstoff, wenn die 1-basische Säure bloss 4 At. Sauerstoff hält, bald hält es 2 At. Sauerstoff, wenn die 1-basische Säure 6 At. hält (nämlich 2 im Kern, 4 ausserhalb. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 211).

Wenige *2-basische Säuren* lassen sich unzersetzt sublimiren, wie Brenzweinsäure. Die meisten erleiden bei der trocknen Destillation für sich eine theilweise oder vollständige Zersetzung. Einige entwickeln dabei bloss Wasser und sublimiren sich, in Anhydride verwandelt, wie Camphersäure, Phthalsäure, Bernsteinsäure.

Andere gehen unter Wasserentwicklung in neue Säuren über. Die 2-basische Aepfelsäure, $C^8H^6O^{10}$, verwandelt sich unter Verlust von 2 HO theils in 1 At. der 2-basischen Fumarsäure, $C^8H^4O^8$, theils in 2 At. der 1-basischen Maleinsäure, $C^4H^2O^4$.

Noch andere liefern unter Bildung von 2 At. Kohlensäure eine 1-basische Säure. Oxalsäure, $C^4H^2O^8$, zerfällt, während sich ein Theil unzersetzt verflüchtigt, einem andern Theile nach in $2CO^2$ und in $C^2H^2O^4$ = Ameisensäure. Komensäure, $C^{12}H^4O^{10}$, sublimirt sich unter Entwicklung von $2CO^2$ als Pyromekonsäure, $C^{10}H^4O^6$; eben so Gallussäure, $C^{14}H^6O^{10}$, als Pyrogallussäure, $C^{12}H^6O^6$.

Schleimsäure, $C^{12}H^{10}O^{16}$, sublimirt sich unter Ausscheidung von $2CO^2$ und 6 HO als Brenzschleimsäure, $C^{10}H^4O^6$. — Tartersäure, so wie Trauben-

säure, $C^8H^6O^{12}$, liefert bei der trocknen Destillation unter völliger Zersetzung neben mehreren andern Producten, Brenztraubensäure, $C^6H^4O^6$ ($= C^8H^6O^{12} - 2CO^2 - 2HO$) und Brenzweinsäure, $C^{10}H^8O^8$ ($= 2(C^8H^6O^{12}) - 6CO^2 - 4HO$).

Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk zerfällt die Phthalsäure, $C^{16}H^6O^8$, in $4CO^2$ und in Benzol, $C^{12}H^6$.

Aehnliche Verhältnisse zeigen die *3-basischen Säuren* bei ihrer trocknen Destillation. — Die 3-basische Cyanursäure, $C^6H^3N^3O^6$, geht dabei in 3 At. 1-basische Cyansäure, C^2NHO^2, über. — Die 3-basische Citronsäure, $C^{12}H^8O^{14}$, entwickelt bei gelindem Erhitzen 2 HO, und bleibt als ebenfalls 3-basische Akonitsäure, $C^{12}H^6O^{12}$, zurück; diese aber geht bei stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von $2CO^2$, als 2-basische Itakonsäure, $C^{10}H^6O^8$, über. — Die 3-basische Mekonsäure, $C^{14}H^4O^{14}$, verwandelt sich bei längerem Kochen ihrer wässrigen Lösung, unter Entwicklung von $2CO^2$ in die 2-basische Komensäure, $C^{12}H^4O^{10}$; aber bei der trocknen Destillation sublimirt sie sich unter Verlust von $4CO^2$ als 1-basische Pyromekonsäure, $C^{10}H^4O^6$, in welche auch die Komensäure bei der Sublimation unter Verlust von $2 CO^2$ übergeht.

Bei allen diesen Zersetzungen der 1-, 2- und 3-basischen Säuren bestätigt sich das Gesetz von GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 223): Für jedes Doppelatom Kohlensäure, welches eine Säure verliert, nimmt ihr Basenvermögen um 1 At. ab; d. h. eine 1-basische Säure wird durch Verlust von $2 CO^2$ in eine neutrale Verbindung verwandelt; eine 2-basische Säure durch Verlust von $2 CO^2$ in eine 1-basische Säure, und von $4 CO^2$ in eine neutrale Verbindung; und eine 3-basische Säure geht durch Verlust von $2 CO^2$ in eine 2-basische Säure, durch Verlust von $4 CO^2$ in eine 1-basische Säure und von $6 CO^2$ (Phthalsäure) in eine neutrale Verbindung über. Das Basenvermögen einer Säure hängt daher mit der Zahl der Kohlensäure-Atome zusammen, welche die Säure bei ihrer trocknen Destillation für sich oder mit fixen Alkalien liefern kann; eine 1-basische Säure liefert höchstens $2 CO^2$, eine 2-basische $4 CO^2$ und eine 3-basische $6 CO^2$. Man könnte einwenden, dass die Tartersäure vermöge ihrer 12 At. Sauerstoff $6 CO^2$ liefern könne; aber ein Theil dieses Sauerstoffs wird bei der Zersetzung zur Bildung von Wasser verwendet.

Durch den Verlust von 2 oder mehr At. HO scheint eine Säure nicht an Basenvermögen zu verlieren, aber wohl an saurer Natur, z. B. Citronsäure bei ihrem Uebergang in Akonitsäure. Auch wenn eine Säure neben xCO^2 noch xHO verliert, nimmt ihr Basenvermögen nicht mehr ab, als durch den Verlust von xCO^2 allein.

DUMAS u. PIRIA (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 353) stellten die von mehreren Seiten gebilligte Vermuthung auf, dass manche mehrbasische Säuren gepaarte Säuren, die sie *Acides conjugués* nannten, sein möchten. Zu Gunsten dieser Ansicht zeigten sie, dass einige mehrbasische Säuren beim Schmelzen mit Kalihydrat in mehrere einfachere Säuren zerfallen, welche an das Kali treten. — So liefert 1 At. 2-basische Tartersäure: 1 At. Oxalsäure und 1 At. Essigsäure; $C^8H^6O^{12} = C^4H^2O^8 + C^4H^4O^4$; — und 1 At. 3-basische Citronsäure liefert 1 At. Oxalsäure und 2 At. Essigsäure; $C^{12}H^8O^{14} + 2HO = C^4H^2O^8 + 2(C^4H^4O^4)$.

Diesen Resultaten entspricht auch GERHARDT's Gesetz über das Basenvermögen der gepaarten Säuren (s. diese), welches immer 1 At. weniger beträgt, als die Summe des Basenvermögens der einzelnen Säuren, welche sich zur gepaarten vereinigt haben. So gibt 1 At. 2-basische Oxalsäure mit 1 At. 1-basischer Essigsäure die 2-basische Weinsäure ($2 + 1 - 1 = 2$), und 1 At. Oxalsäure mit 2 At. Essigsäure die 3-basische Citronsäure ($2 + 2 - 1 = 3$).

Endlich wird zu Gunsten dieser Ansicht ROBIQUET's Erfahrung angeführt, dass bei der trocknen Destillation der Citronsäure und Tartersäure Aceton erhalten wird, welches sonst fast bloss bei der trocknen Destillation von essigsauren Salzen entsteht, daher die Citronsäure wohl schon gebildete Essigsäure enthalten möge.

Andererseits ist zu beachten, dass auch Zucker Aceton liefert, dass überhaupt viele Verbindungen bei ihrer trocknen Destillation Essigsäure als Zersetzungsproduct liefern, die dann bei weiterer Einwirkung der Hitze, besonders bei Gegenwart von Kohle, in Aceton übergehen kann; — dass ferner noch viele andere saure und neutrale Verbindungen, wie Holzfaser, beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure liefern, und man dann auch in diesen die Präexistenz von Oxalsäure und Essigsäure anzunehmen hätte. — Da hiernach die für die Ansicht von DUMAS angeführten Thatsachen keine Beweiskraft haben, und da es keine andern, gelindern Mittel gibt, die Tartersäure und Citronsäure in Oxalsäure und Essigsäure zu verwandeln, so behält die alte Meinung, nach welcher Tartersäure und Citronsäure einfache organische Verbindungen sind, den Vorzug. Es ist die prädisponirende Affinität des Kalis, welche die Atome der Tartersäure und Citronsäure nöthigt, sich nach andern Verhältnissen zu vereinigen, nach denen stärkere Säuren erzeugt werden, welche zugleich eine grössere Atomzahl des Kalis zu sättigen vermögen.

Auch der Annahme von GERHARDT, dass manche 1-basische Säuren aus 2 1-basischen Säuren gebildete gepaarte Verbindungen seien, ist, bis beweisendere Thatsachen vorliegen, als das Resultat der Schmelzung mit Kalihydrat, nicht beizutreten.

Die *Salze der organischen Säuren* haben je nach dem Basenvermögen *) der Säuren und je nach dem Säurevermögen der Basen im möglichst trocknen Zustande folgende Zusammensetzung:

1. Die Salze, welche Ammoniak mit einer 1-basischen Säure bildet, sind in völlig trocknem Zustande = 1 At. Ammoniak + 1 At. Säure im für sich getrockneten Zustande, = 1 At. Ammonium + 1 At. Säure für sich — 1 At. Wasserstoff, = Ammoniumoxyd + hypothetisch trockner Säure. — Es kommen nur wenige, nicht genauer untersuchte saure Ammoniaksalze 1-basischer Säuren vor.

Mit einer 2-basischen Säure bildet das Ammoniak ein normales und ein saures Salz. Ersteres ist im trocknen Zustande = 2 At. Ammoniak + 1 At. Säure für sich = 2 At. Ammonium + 1 At. Säure für sich — 2 At. Wasserstoff = 2 At. Ammoniumoxyd + 1 At. hypothetisch trockner Säure. — So ist das normale weinsaure Ammoniak = $2NH^3 + C^8H^6O^{12} = C^8H^4(NH^4)^2O^{12} = 2NH^4O + C^8H^4O^{10}$. — Das saure Salz ist = 1 At. Ammoniak + 1 At. Säure für sich = 1 At. Ammonium + 1 At. Säure für sich — 1 At. Wasserstoff = 1 At. Ammoniumoxyd + 1 At. Säure, aus der bloss 1 At. Wasser ausgetreten ist. — So ist das saure weinsaure Ammoniak = $NH^3 + C^8H^6O^{12} = C^8H^5(NH^4)O^{12} = NH^4O + C^8H^5O^{11}$.

2. Die Verbindungen der basischen Metalloxyde MO mit den organischen Säuren lassen sich im getrockneten Zustande nach der Substitutionstheorie betrachten als die für sich getrocknete Säure,

*) Unter *Basenvermögen* ist die 1-, 2- oder 3-basische Natur einer Säure verstanden; GERHARDT drückt es durch *Basicität* aus, was jedoch, da dieses vielmehr die basische Natur eines Körpers bedeutet, Missverständnisse veranlassen kann.

in welcher, je nachdem sie 1-, 2- oder 3-basisch ist, 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 Metall vertreten sind. Entstehen sie durch Zusammenbringen von Metalloxyd mit der Säure, so treten hierbei 1, 2 oder 3 At. Wasser aus, aus dem Sauerstoff des Metalloxyds und Wasserstoff der Säure gebildet; wenn sich dagegen gewisse Metalle in wässrigen Säuren unter Wasserstoffgasentwicklung lösen, so lässt sich denken, dass dieser Wasserstoff nicht vom Wasser herrühre, sondern durch das Metall aus der Säure selbst verdrängt sei. — Dieser schon früher von mir geäusserten Ansicht, dass in den Säuren bei der Salzbildung Wasserstoff durch Metall vertreten wird (IV, 24), gab auch LIEBIG (*Ann. Pharm.* 26, 113) den Vorzug; so viele durch Metall vertretbare At. Wasserstoff eine Säure hält, so viele At. Basis braucht sie nach Ihm zur Bildung eines normalen Salzes, so viel-basisch ist sie. Eine Säure besteht hiernach aus durch Metall vertretbarem Wasserstoff und einem Radical; hiernach ertheilt LIEBIG der 1-basischen Pyromekonsäure die Formel $C^{10}H^3O^6,H$; der 2-basischen Komensäure die Formel $C^{12}H^2O^{10},H^2$, und der 3-basischen Mekonsäure die Formel $C^{14}HO^{11},H^3$.

Nach der Radicaltheorie dagegen hält eine für sich völlig getrocknete Säure noch so viele At. *basisches Wasser*, als sie im normalen Salze Atome Basis aufnimmt, und indem die Basis dieses Wasser austreibt, entsteht das Salz, welches als eine Verbindung der Basis mit einer hypothetisch trocknen Säure zu betrachten ist. Nach dieser Ansicht ist das Wasser Educt, nach der vorigen Product.

Die krystallisirte Benzoesäure ist z. B. nach der Substitutionstheorie $C^{14}H^6,O^4$ (oder $C^{14}H^5O,HO^3$); nach der Radicaltheorie $HO,C^{14}H^5O^3$. Ihr Silbersalz ist nach der ersteren $= C^{14}H^5Ag,O^4$ (oder $C^{14}H^5O,AgO^3$), denn $C^{14}H^6,O^4 + AgO = C^{14}H^5Ag,O^4 + HO$. Nach der Radicaltheorie ist das Silbersalz $= AgO,C^{14}H^5O^3$, denn $HO,C^{14}H^5O^3 + AgO = AgO,C^{14}H^5O^3 + HO$.

Das benzoesaure Silberoxyd krystallisirt selbst aus der wässrigen Lösung in diesem wasserfreien Zustande; viele andere Salze halten noch eine gewisse Atomzahl Wasser zurück, welches oft erst bei 200° und darüber entweicht; bei noch andern ist diese Entwässerung nicht möglich, weil hierzu eine Hitze nöthig sein würde, welche über dem Puncte liegt, bei dem sie sich zersetzen. — So hält der bei 100° getrocknete benzoesaure Baryt noch 1 At. Wasser, und lässt sich nach der Substitutionstheorie entweder betrachten als $BaO,C^{14}H^6O^4$, oder als $C^{14}H^5Ba,O^4 + HO$. Es bleibt nämlich unentschieden, ob bereits in der Säure 1 H durch 1 Ba vertreten ist, und das HO bloss als Krystallwasser fest anhängt, oder ob, was wahrscheinlicher sein möchte, die krystallisirte Säure als solche mit dem Baryt verbunden ist, und die Substitution erst vor sich geht, wenn bei einer 100° übersteigenden Hitze das Wasser entweicht. Für letztere Ansicht spricht die Erfahrung, dass die Salze bei um so niedrigerer Temperatur im trocknen Zustande erhalten werden können, je leichter das Metalloxyd seinen Sauerstoff abtritt, der mit H der Säure als HO zu entweichen hat, daher in der Regel am leichtesten die Silbersalze, hierauf die Bleisalze. Dieser Umstand ist zugleich, wie LIEBIG hervorhob, der Substitutionstheorie günstig und der Radicaltheorie ungünstig; denn da es nach dieser darauf ankommt, dass das Metalloxyd das Wasser von der hypothetisch trocknen Säure verdrängt, so sollten hiernach die mit der grössten Affinität gegen Säuren begabten fixen Alkalien das Wasser viel leichter austreiben, als Silberoxyd und Bleioxyd.

Auch nach der Radicaltheorie kann der bei 100° getrocknete benzoesaure Baryt auf doppelte Weise betrachtet werden, nämlich entweder als $BaO,C^{14}H^5O^3 + Aq$, oder als $BaO + HO,C^{14}H^5O^3$, d. h. entweder als trocknes Barytsalz + 1 At. Wasser, oder als Verbindung des Baryts mit dem sogenannten Benzoesäurehydrat (d. h. mit der für sich getrockneten Säure).

Das vom benzoesauren Baryt Gesagte gilt in noch vollerem Maasse von allen den vielen Salzen, welche man bei keiner Hitze in den trocknen Zustand überzuführen vermag; wie dieses öfters bei den erdigen Alkalien und der Bittererde vorkommt.

Eine *1-basische Säure* kann mit den Basen MO ausser dem normalen auch *saure* und *basische Salze* bilden. Saure sind selten. — So bilden 2 At. Margarinsäure $= 2C^{34}H^{34}O^4$ mit 1 At. Kali unter Ausscheidung von 1 HO ein Salz, welches nach der Substitutionstheorie ist: $C^{34}H^{33}K,O^4 + C^{34}H^{34},O^4$, und nach der Radicaltheorie: $KO,C^{34}H^{33}O^3 + HO,C^{34}H^{33}O^3$.

Basische Salze sind häufiger; in ihnen sind 2, 3, 4, 6 und mehr At. Basis mit 1 At. Säure verbunden. Aber es wird hierbei aus 1 At. Säure bloss 1 At. Wasser ausgeschieden, und man kann diese Salze betrachten als Verbindungen des trocknen normalen Salzes mit 1 oder mehreren At. Metalloxyd weiter. — So ist das drittel essigsaure Bleioxyd $2PbO,C^4H^3PbO^4$ oder $= 3PbO,C^4H^3O^3$.

Eine *2-basische Säure* bildet ihr *normales Salz* mit 2 At. Basis MO, unter Ausscheidung von 2 At. Wasser; indem nach der Kerntheorie 2 H der Säure durch 2 Metall, oder nach der Radicaltheorie 2 HO der Säure durch 2 Metalloxyd vertreten werden. Ausserdem bilden viele 2-basische Säuren mit mehreren Metalloxyden, wie Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Kupferoxyd u. s. w. *saure Salze*. Hier tritt bloss 1 At. Oxyd zu 1 At. Säure, und eliminirt bloss 1 At. Wasser.

Die Formeln gestalten sich z. B. bei der Weinsäure und ihren 2 Verbindungen mit Kali nach den 2 Theorien auf folgende Weise:

	Weinsäure	Saures Kalisalz	Normales Kalisalz
Substitutionstheorie:	$C^8H^6O^{12}$	$C^8H^5KO^{12}$	$C^8H^4K^2O^{12}$
Radicaltheorie:	$2HO,C^8H^4O^{10}$	$KO,HO,C^8H^4O^{10}$	$2KO,C^8H^4O^{10}$

Im sauren Salze bleibt nach der Substitutionstheorie das eine von den 2 substituirbaren Atomen H; nach der Radicaltheorie bleibt eines von den 2 ausscheidbaren Atomen HO.

Die 2-basischen Säuren bilden häufig *Doppelsalze*, worin das eine At. H durch dieses, das andere durch jenes Metall vertreten ist, oder worin nach der Radicaltheorie das eine At. HO durch dieses, das andere durch jenes Metalloxyd ersetzt ist. — So ist das weinsaure Natronkali: $C^8H^4KNaO^{12}$, oder $= KO,NaO,C^8H^4O^{10}$.

Basische Salze kommen bei den 2-basischen Säuren selten vor; manche hierher gerechnete Verbindungen möchten auf andere Weise zu nehmen sein, was im speciellen Theile weiter besprochen werden soll.

Eine *3-basische Säure* zeigt entsprechende Verhältnisse; aber da sie 3 At. durch Metall substituirbaren H oder 3 At. basisches Wasser enthält, so kann sie mit derselben Basis je nach den Verhältnissen dreierlei Salze erzeugen, ein normales oder drittelsaures, ein halbsaures und ein einfachsaures; z. B. Citronsäure mit Kali:

	Citronsäure	einfachsaures	halbsaures	normales
Substit.Theor.	$C^{12}H^8O^{14}$	$C^{12}H^7KO^{14}$	$C^{12}H^6K^2O^{14}$	$C^{12}H^5K^3O^{14}$
Radic.Theorie	$3HO,C^{12}H^5O^{11}$	$KO,2HO,C^{12}H^5O^{11}$	$2KO,HO,C^{12}H^5O^{11}$	$3KO,C^{12}H^5O^{11}$

Es ist auffallend, dass keine Salze organischer 3-basischer Säuren bekannt sind, in welchen 2 oder 3 Metalle zugleich vorkommen, da doch die 3-basische Phosphorsäure mehrere solche Beispiele liefert.

Metalloxyde mit der Formel M^2O, wie Quecksilberoxydul, scheinen sich zu verhalten, wie die mit der Formel MO. — So ist wenigstens das essigsaure Quecksilberoxydul $C^4H^3Hg^2O^4$ oder $Hg^2O,C^4H^3O^3$. Hier wäre die Substitutionstheorie zu der Annahme genöthigt, dass die Stelle von 1 H durch 2 Hg eingenommen werde. Weitere Untersuchungen sind abzuwarten.

Diejenigen Metalloxyde, welche auf 1 oder 2 At. Metall 3 At. Sauerstoff halten, zeigen gegen organische Säuren ein verschiedenartiges Verhalten:

Das Uranoxyd, U^2O^3, scheidet bei der Verbindung mit Essigsäure 1 At. Wasser aus, und bildet das trockne Salz $C^4H^3(U^2O^2)O^4$ oder $U^2O^3,C^4H^3O^3$. Erstere Formel ist PELIGOT's Ansicht entsprechend, nach welcher man U^2O^2 = Uranyl als eine metallähnliche Verbindung zu betrachten hat (II, 602). Bei der Verbindung des Uranoxyds mit Weinsäure wird kein Wasser ausgeschieden, denn das bei 200° getrocknete Salz ist $2U^2O^3,C^8H^6O^{12}$. Eben so bei Oxalsäure. In allen diesen Verbindungen mit organischen Säuren, wie in den mit unorganischen, zeigt sich das Uranoxyd 1-säurig, nicht 3-säurig, da es doch vermöge seiner 3 At. Sauerstoff 3 At. 1-basische Säure verlangen sollte.

Das rothe und das blaue Doppelsalz, welche Chromoxyd mit Oxalsäure und Kali bildet, lassen sich nach den beiden Theorien durch folgende Formeln ausdrücken (bei der Radicaltheorie ist die Oxalsäure 1-basisch genommen):

	Blaues	Rothes
Substitutionsth.:	$2(C^4HKO^8) + C^4K(Cr^2O^2)O^8$	$C^4HKO^8 + C^4H(Cr^2O^2)O^8$
Radicaltheorie:	$3(KO,C^2O^3) + Cr^2O^3,3C^2O^3,2Aq$	$KO,C^2O^3 + Cr^2O^3,3C^2O^3,2Aq$

Also wie beim essigsauren Uranoxyd.

Das Eisenoxyd scheint mit den meisten Säuren kein Wasser auszuscheiden; aber mit Pyromekonsäure, $C^{10}H^4O^6$, bildet es ein rothes krystallisches Salz, welches bei 100° getrocknet nach der Radicaltheorie die Formel hat: $Fe^2O^3,3(C^{10}H^3O^5)$ d. h. 1 At. Eisenoxyd auf 3 At. hypothetisch trockne Pyromekonsäure, und nach der Substitutionstheorie die Formel haben müsste: $C^{30}H^9Fe^2O^{18}$; es wären hier in 3 At. Pyromekonsäure 3 H bloss durch 2 Fe vertreten.

Das Antimonoxyd zeigt in gewissen Doppelsalzen ein merkwürdiges Verhalten, wie dieses beim Brechweinstein am bestimmtesten ausgemittelt ist. Das krystallisirte Salz verliert bei 100° ein At. Wasser, hierauf bei längerem Trocknen in einem trocknen Luftstrom bei 200° noch 2 Atome. In diesen 3 Zuständen hat es folgende Zusammensetzung:

	krystallisirt	bei 100° getrockn.	bei 200° getrockn.
Substitutionstheorie:	$C^8H^4K(SbO^2)O^{12}+Aq$	$C^8H^4K(SbO^2)O^{12}$	$C^8H^2KSbO^{12}$
Radicaltheorie:	$KO,SbO^3,C^8H^4O^{10}+Aq$	$KO,SbO^3,C^8H^4O^{10}$	$KO,SbO^3,C^8H^2O^8$

Das Antimonoxyd tritt hier, gleich dem Uranoxyd, nicht als 3-, sondern als 1-säurige Basis auf. Nach der Substitutionstheorie ist im bei 100° getrockneten Salze das eine durch Metall vertretbare H durch K, das andere durch die für sich nicht bekannte Verbindung SbO^2 vertreten, und das krystallisirte enthält ausserdem 1 At. Krystallwasser. Nach der Radicaltheorie sind aus der Tartersäure die 2 At. basisches Wasser durch 1 KO und 1 SbO^3 ausgetrieben. Was nun das bei 200° getrocknete Salz betrifft, welches sich in Wasser wieder zu unverändertem Brechweinstein auflöst, so würde meines Erachtens nach der Substitutionstheorie folgende Erklärung zu geben sein: Die Tartersäure, $C^8H^6O^{12}$ (= $C^8H^6O^6,O^6$), für sich längere Zeit auf 180° erhitzt, geht unter Verlust von 2 HO in das Tarter-Anhydrid, $C^8H^4O^{10}$ (= $C^8H^4O^8,O^2$) über, welches sich in Wasser allmälig wieder zu Tartersäure löst. Wie nun der bei 100° getrocknete Brechweinstein Tartersäure ist, in welcher

H durch K (SbO²) substituirt sind, so ist das bei 200° getrocknete Salz, $C^8H^2K(SbO^2)O^6,O^2$, Tarter-Anhydrid mit denselben Substitutionen. Eine andere Erklärung würde die sein, dass die 2 HO, welche bei 200° entweichen, nicht durch 2 O der Säure, sondern durch 2 O des SbO^2 gebildet werden; so würde $C^8H^2KSbO^6,O^4$ bleiben; dieser Rückstand müsste sich aber, da er 4 O ausserhalb des Kerns hält, wie eine Säure verhalten. — Der Radicaltheorie fällt es schwerer, diesen Fall genügend zu erklären. Nach ihr ist die Tartersäure im trockensten Zustande $C^8H^4O^{10}$, in dem bei 200° getrockneten Salze muss also eine besondere Säure, $C^8H^2O^8$ (Formel der Mellithsäure im für sich getrockneten Zustande), angenommen werden, und doch geht es mit Wasser wieder in den gewöhnlichen Brechweinstein über, und von einer besondern Säure lässt sich auf keine Weise etwas nachweisen. — Dem Antimonoxyd entsprechend verhält sich die arsenige Säure, AsO^3, gegen Kali und Tartersäure.

Mit der 3-basischen Citronsäure, $C^{12}H^8O^{14}$, und mit Kali dagegen bildet das Antimonoxyd ein Salz, welches sich, bei 190° getrocknet, ausdrücken lässt entweder durch: $C^{12}H^7KO^{14} + C^{12}H^7SbO^{14}$, oder durch: $3KO,C^{12}H^5O^{11} + SbO^3,C^{12}H^5O^{11}$. Hier tritt eine 3-säurige Basis nach einer gleichen Atomzahl zu einer 3-basischen Säure, und es werden alle 3 O der Basis als Wasser ausgeschieden.

Gerhardt nennt sämmtliche Verbindungen der organischen Säuren mit Metalloxyden M^2O^3 und MO^3 *Emétiques* (wiewohl sie nach Obigem in ihrer Zusammensetzung oft durchaus vom Brechweinstein abweichen).

Die Salze der organischen Säuren unterscheiden sich von denen der unorganischen durch ihr Verhalten im Feuer. Einige, wie die Ammoniaksalze der flüchtigeren Säuren, verdampfen unzersetzt; andere, wie essigsaure Alaunerde, verlieren die Säure im unzersetzten Zustande; höchst wenige, wenn man das cyansaure Kali hierher rechnet, halten sich selbst beim Glühen, wenn man die Luft abhält, bei deren Zutritt jedoch Kohlensäure entsteht. Aber bei weitem die meisten organisch sauren Salze zerfallen bei der trocknen Destillation theils in Kohlensäure, Wasser und einfachere organische Verbindungen, wie Ketone u. s. w. (IV, 120), theils, besonders bei rasch einwirkender Hitze, zeigen sie verwickeltere Zersetzungen, bei welchen sich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, brenzliches Oel, und bei Stickstoffgehalt auch kohlensaures Ammoniak und wenig Blausäure entwickeln, und sie lassen alle (mit Ausnahme der oxalsauren Salze) einen kohligen Rückstand; in diesem kann sich die Basis, je nachdem sie ihren Sauerstoff verschieden fest hält, und verschieden grosse Affinität gegen Kohlensäure hat, in folgenden Zuständen befinden: als kohlensaures Salz, wie Kali; als reine Basis, wie Bittererde; als Metall, wie Kupferoxyd, und endlich als Cyanmetall, wenn die Verbindung eines fixen Alkalis mit einer stickstoffhaltigen Säure bei abgehaltener Luft geglüht wird. — Auch sind die organisch sauren Salze dadurch ausgezeichnet, dass viele von ihnen, in verdünnter Lösung längere Zeit aufbewahrt, sich unter Bildung von Kohlensäure, Schimmel und Schleim zersetzen.

d. Verbindungen der Kerne mit Schwefel.

Diese Verbindungen sind denen des Sauerstoffs analog, aber bei ihrer geringen Zahl reicht es hin, die wichtigeren derselben zu nennen.

Ein Kern kann sich verbinden:

1. Mit HS, einem Aether entsprechend, als Schwefel-Afer zu bezeichnen.
2. Mit H^2S^2, einem Alkohol entsprechend (Mercaptan-Arten).
3. Mit HS^2, mit HS^3 und mit H^2S^4, welche Verbindungen noch weitere Prüfung verdienen.
4. Mit ClS.
5. Mit 2 At. Schwefel, einem Aldid entsprechend.
6. Mit 4 At. Schwefel, einer 1-basischen Säure entsprechend, übrigens, so viel bekannt, nicht sauer.

C^2H^2,HS Schwefel-Formafer.
C^4H^4,HS Schwefel-Vinafer.
C^4Cl^4,HS Falavinek.
C^4H^3Ar,HS ? Einfach-Schwefelkakodyl.
$C^{10}H^{10},HS$ Schwefel-Mylafer.

C^2H^2,H^2S^2 Holzmercaptan.
C^4H^4,H^2S^2 Mercaptan.
$C^{10}H^{10},H^2S^2$ Amyl-Mercaptan.

C^2H^2,HS^2 Bisulfure de Methyle.
$C^2H^2,HS^3 = C^2HS,H^2S^2$ Trisulfure de Methyle.
C^4H^3Ar,HS^3 Dreifach-Schwefelkakodyl.
C^2Cl^2,ClS Fakaformek.

C^4H^4,S^2 Zweifach-Schwefeläthen = Fevine.
$C^{12}H^6,S^2$ Zweifach Schwefelbenzen = Febunze.
C^4H^4,S^4 Vierfach-Schwefeläthen = Fovine.

Das dem Schwefel verwandte Tellur bildet den Tellur-Vinafer, C^4H^4,HTe.

e. Verbindungen der Kerne mit Iod, Brom, Chlor oder Fluor.

Die genannten Stoffe vertreten, wenn sie sich ausserhalb des Kerns befinden, viel häufiger die Stelle des Sauerstoffs, als die des Wasserstoffs. Es kommen hierbei ähnliche Verhältnisse vor, wie beim Schwefel. Die bekannteren Verbindungen, die man hierher rechnen kann, sind:

Rohe Formel		Ansicht 1		Ansicht 2	
$C^4H^4J^2$	=	C^4H^4,J^2	=	C^4H^3J,HJ	Schevine
C^2H^3J	=	C^2H^2,HJ	=	C^4HJ,H^2	Iod-Formafer
C^2HJ^3	=	C^2HJ,J^2	=	C^2J^2,HJ	Iodoform
C^4H^5J	=	C^4H^4,HJ	=	C^4H^3J,H^2	Iod-Vinafer
$C^{10}H^{11}J$	=	$C^{10}H^{10},HJ$	=	$C^{10}H^9J,H^2$	Iod-Mylafer
C^2H^3Br	=	C^2H^2,HBr	=	C^2HBr,H^2	Brom-Formafer
C^2HBr^3	=	C^2HBr,Br^2	=	C^2Br^2,HBr	Bromoform
C^2HJ^2Br	=	C^2HBr,J^2	=	C^2J^2,HBr	Bromiodoform
C^4H^5Br	=	C^4H^4,HBr	=	C^4H^3Br,H^2	Brom-Vinafer
$C^4H^4Br^2$	=	C^4H^4,Br^2	=	C^4H^3Br,HBr	oder $C^4H^2Br^2,H^2$ Mevine
$C^{10}H^{11}Br$	=	$C^{10}H^{10},HBr$	=	$C^{10}H^9Br,H^2$	Brom-Mylafer
$C^{16}H^8Br^2$	=	$C^{16}H^8,Br^2$	=	$C^{16}H^7Br,HBr$	oder $C^{16}H^6Br^2H^2$ Bromstyrol
$C^{20}H^6Br^6$	=	$C^{20}H^6Br^2,Br^4$	=	$C^{20}H^4Br^4,H^2Br^2$	} Aus Naphthalin durch Brom
$C^{20}H^5Br^7$	=	$C^{20}H^5Br^3,Br^4$	=	$C^{20}H^3Br^5,H^2Br^2$	} erzeugt
$C^{28}H^{12}Br^2$	=	$C^{28}H^{12},Br^2$	=	$C^{28}H^{11}Br,HBr$	od. $C^{28}H^{10}Br^2,H^2$ Bromstilben
$C^{28}H^{11}ClBr^2$	=	$C^{28}H^{11}Cl,Br^2$	=	$C^{28}H^{10}Br^2,HCl$	oder $C^{28}H^9ClBr^2,H^2$ = *Bromure de Chlostilbase*
$C^{12}H^6Br^6$	=	$C^{12}H^6,Br^6$	=	$C^{12}H^3Br^3,H^3Br^3$	Brombenzen = Maufune

Rohe Formel		Ansicht 1		Ansicht 2	
C^2H^3Cl	=	C^2H^2,HCl	=	C^2HCl,H^2	Chlor-Formafer
$C^2H^2Cl^2$	=	C^2H^2,Cl^2	=	C^2HCl,HCl	C^2Cl^2,H^2 Keforme
C^2HCl^3	=	C^2HCl,Cl^2	=	C^2Cl^2,HCl	Chloroform
C^2HJCl^2	=	C^2HJ,Cl^2	=	C^2JCl,HCl	Chloriodoform
C^2Cl^4	=	C^2Cl^2,Cl^2	=	C^2Cl^2,Cl^2	Zweifach - Chlorkohlenstoff = Keformek
C^4H^5Cl	=	C^4H^4,HCl	=	C^4H^3Cl,H^2	Salznaphtha=Chlor-Vinafer
$C^4H^4Cl^2$	=	C^4H^4,Cl^2	=	C^4H^3Cl,HCl	oder $C^4H^2Cl^2,H^2$ *)
$C^4H^3Cl^3$	=	C^4H^3Cl,Cl^2	=	$C^4H^2Cl^2,HCl$	od. C^4HCl^3,H^2, Chlorvinafer
$C^4H^2Cl^4$	=	$C^4H^2Cl^2,Cl^2$	=	C^4HCl^3,HCl	od. C^2Cl^4,H^2 durch Chlor
C^4HCl^5	=	C^4HCl^3,Cl^2	=	C^4Cl^4,HCl	substituirt
C^4Cl^6	=	C^4Cl^4,Cl^2	=	C^4Cl^4,Cl^2	Anderthalb - Chlorkohlenstoff = Kevinok
$C^{10}H^{11}Cl$	=	$C^{10}H^{10},HCl$	=	$C^{10}H^9Cl,H^2$	Chlor-Mylafer
$C^{10}H^3Cl^9$	=	$C^{10}H^2Cl^8,HCl$	=	$C^{10}HCl^9,H^2$	derselbe,durchChlor substit.
$C^{32}H^{33}Cl$	=	$C^{32}H^{32},HCl$	=	$C^{32}H^{31}Cl,H^2$	Chlor-Zitafer
$C^{14}H^6Cl^4$	=	$C^{14}H^6Cl^2,Cl^2$	=	$C^{14}H^5Cl^3,HCl$	od. $C^{14}H^4Cl^4,H^2$,Chlortoluol
$C^{20}H^6Cl^4$	=	$C^{20}H^6Cl^2,Cl^2$	=	$C^{20}H^5Cl^3,HCl$	Verbindungen aus Naph-
$C^{20}H^6Br^2Cl^2$	=	$C^{20}H^6Br^2,Cl^2$	=	$C^{20}H^5Br^2Cl,HCl$	thalin durch Chlor er-
$C^{20}H^7Cl^5$	=	$C^{20}H^7Cl,Cl^4$	=	$C^{20}H^5Cl^3H^2,Cl^2$	halten
$C^{20}H^6Cl^6$	=	$C^{20}H^6Cl^2,Cl^4$	=	$C^{20}H^4Cl^4,H^2Cl^2$	
$C^{14}H^7Cl^5$	=	$C^{14}H^7Cl,Cl^4$	=	$C^{14}H^5Cl^3,H^2Cl^2$	aus Toluol = $C^{14}H^8$ durch
$C^{14}H^5Cl^7$	=	$C^{14}H^5Cl^3,Cl^4$	=	$C^{14}H^3Cl^5,H^2Cl^2$	Chlor erhalten = Kotolak,
$C^{14}H^6Cl^8$	=	$C^{14}H^6Cl^2,Cl^6$	=	$C^{14}H^3Cl^5,H^3Cl^3$	Kotolik und Kautolek
$C^{12}H^6Cl^6$	=	$C^{12}H^6,Cl^6$	=	$C^{12}H^3Cl^3,H^3Cl^3$	Chlorbenzin = Kaufune
C^2H^3F	=	C^2H^2,HF	=	C^2HF,H^2	Fluor-Formafer.

C. Gepaarte Verbindungen.

Corps copulés.

Eigenthümliche Verbindungen, welche eine organische Verbindung mit einer andern organischen oder unorganischen, meistens unter Ausscheidung von 2, 4, 6 oder 8 At. HO eingeht, und in welchen die charakteristischen Eigenschaften der 2 sie erzeugenden Stoffe, *Corps générateurs*, oft ganz versteckt sind.

Man betrachtet eine gepaarte Verbindung gewöhnlich als die Verbindung der 2 Reste, welche von den beiden constituirenden Körpern nach dem Verlust von mehr oder weniger HO übrig geblieben sind. Aber die Gegenwart dieser Reste lässt sich in der gepaarten Verbindung durch die Reaction, welche solche Reste für sich zeigen würden, nicht nachweisen. Bei der Zersetzung der gepaarten Verbindung bei Gegenwart von Wasser werden diese Reste nicht für sich ausgeschieden, sondern sie nehmen hierbei das verlorne HO wieder auf, und gehen wieder in die 2 Stoffe über, aus welchen sie unter Elimination von Wasser gebildet worden waren.

Daher ist die Annahme wahrscheinlicher, dass sich bei der Bildung der gepaarten Verbindung die nach der Ausscheidung von Wasser bleibenden Atome der 2 Stoffe auf eine Weise aneinander lagern,

---

*) Hierher gehören 2 isomere Verbindungen, das Oel des ölerzeugenden Gases und der Chlorvinafer, in welchem 1 At. H durch 1 Cl substituirt ist. Erstere wird durch Kali und Weingeist zersetzt, letztere nicht; daher hat erstere vielleicht eine der 2 ersten Formeln und letztere die dritte Formel.

bei welcher der vorige Verbindungszustand derselben mehr oder weniger aufgehoben ist, so dass sie nicht mehr diejenige Reaction zeigen können, die sie vorher besassen.

Da aber über die Art, wie in diesen gepaarten Verbindungen die Atome der 2 Reste zusammengefügt sind, nichts bekannt ist, so begnügt man sich, in ihrer Formel die 2 Reste anzugeben, was jedoch nicht zu der Meinung verleiten darf, diese wären wirklich als solche in der gepaarten Verbindung enthalten. Derjenige Rest, welcher einen indifferenten, weder sauren, noch basischen Charakter hat, wird als *Paarling* bezeichnet.

Bei der Destillation von Holzgeist, $C^2H^4O^2$, mit Vitriolöl, HO,SO^3, geht unter Ausscheidung von 2 At. Wasser Schwefel-Formester, C^2H^3O,SO^3, über. Dieses Oel reagirt nicht sauer und fällt nicht die Barytsalze. Aber in heissem Wasser zerfällt es sogleich wieder in Holzgeist und wässrige Schwefelsäure. Mit Unrecht schreibt die Radicaltheorie dem Holzäther, C^2H^3O, den man in diesem Oele annimmt, einen basischen Charakter zu, vermöge dessen er die Schwefelsäure neutralisire; denn dieses C^2H^3O, welches ein Gas ist, neutralisirt nicht die *verdünnte* Schwefelsäure, und wird nicht einmal von ihr absorbirt. Das Weitere hierüber s. bei den Esterarten. Die Formel C^2H^3O,SO^3 beruht daher bloss auf einer Fiction. Vielleicht ist die von Gerhardt (*Ann. Chim. Phys.* 72, 180) vorgeschlagene richtiger, nämlich $C^2H^3(SO^2)O^2$, wonach der Schwefel-Formester Holzgeist wäre, worin 1 H durch 1 SO^2 substituirt ist. Eine andere Formel wäre: C^2H^2,HSO^4; man denke sich C^2H^2, zu einer quadratischen Tafel vereinigt (IV, 32 unten), auf deren oberer Fläche 1 H und auf deren unterer 1 S gelagert ist, während sich die 4 O an die 4 Kanten der quadratischen Tafel angelagert haben, so dass die Schwefelsäure als solche verschwunden und bloss noch ihren Bestandtheilen nach in der Verbindung enthalten ist, und also unter gewissen Umständen wieder entstehen kann. Nur weil solche Hypothesen noch durch nichts begründet sind, wird die gewöhnlichere und einfachere Formel C^2H^3O,SO^3 beibehalten, wenn sie auch die Constitution dieser Verbindung keineswegs richtig angibt.

a. Acetone im Allgemeinen oder Ketone.

Sie entstehen alle bei der trocknen Destillation verschiedener Salze, welche 1-basische Säuren mit fixen Alkalien bilden. Die Auseinandersetzung dieser Bildung s. (IV, 120). Blosse Glühhitze bewirkt bei der Essigsäure dieselbe Zersetzung ($2C^4H^4O^4 = C^6H^6O^2 + 2HO + 2CO^2$). Alle Ketone sind sehr brennbare, auf dem Wasser schwimmende, neutrale, unzersetzt verdampfbare, mit Ausnahme des krystallisirenden Margarons, dünnflüssige oder ölige Verbindungen.

Chancel (*Compt. rend.* 20, 1580) vermuthet, dass die Ketone keine einfache organische Verbindungen sind, sondern gepaarte Verbindungen, zusammengesetzt aus dem Aldid der Säure, aus der sie entstanden, und einem Hydrocarbon, welches 2 C und 2 H weniger hält, als der Kern dieser Säure. Sonach wäre:

	C	H	O	=	C	H	O	+	C	H
Aceton	6	6	2		4	4	2		2	2
Metaceton	10	10	2		6	6	2		4	4
Butyron	14	14	2		8	8	2		6	6
Valeron	18	18	2		10	10	2		8	8
Benzon	26	10	2		14	6	2		12	4
Campholon	38	34	2		20	18	2		18	16
Margaron	66	66	2		34	34	2		32	32

Wäre das Aceton eine einfache Verbindung, so wäre es als das Aldid der Metacetsäure, $C^6H^6O^4$, zu betrachten, und sollte bei der oxydirenden Behandlung mit Chromsäure u. s. w. in Metacetsäure übergehen; statt dessen liefert es ausser andern Producten vorzüglich Essigsäure. Eben so liefert es, in Dampfgestalt durch ein heisses Gemenge von Kalk und Kalihydrat geleitet, nach GOTTLIEB essigsaures und ameisensaures Kali, was ganz CHANCEL's Annahme entspricht, da hierbei das Aldehyd, C^4H^4,O^2, in Essigsäure, und das Forme, C^2H^2, in Ameisensäure übergehen kann. — Eben so liefert das Metaceton, $C^{10}H^{10}O^2 = C^6H^6O^2 + C^4H^4$, bei der Oxydation durch Chromsäure nicht Baldriansäure, $C^{10}H^{10},O^4$, sondern Metacetsäure, C^6H^6,O^4, und Essigsäure, C^4H^4,O^4. — Die Ameisensäure kann kein besonderes Keton liefern; dasselbe würde nach Obigem sein: $C^2H^2O^2$ (unbekanntes Aldid der Forme-Reihe) $+ C^2H^2 - C^2H^2 = C^2H^2O^2$, d. h. das Keton der Forme-Reihe würde mit dem Aldid derselben zusammenfallen. vgl. CHANCEL.

Die Ketone lassen sich auch betrachten als Verbindungen des Aldids der zersetzten Säure mit dem Alkohol der zunächst darunter liegenden Reihe, weniger 2 At. Wasser; z. B. das Aceton $= C^4H^4O^2 + C^2H^4O^2 - 2HO$.

Immer aber zeigen die Ketone manche Verschiedenheit von den übrigen gepaarten Verbindungen, z. B. hinsichtlich ihrer Bildungs- und Zersetzungs-Weise.

Diesen Ketonen möchte das Chlorbutyron, $C^{14}H^{13}Cl$, anzureihen sein, welches beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Butyron, $C^{14}H^{14}O^2$, entsteht, und vielleicht ist: $C^8H^8 + C^6H^5Cl$, d. h. die Verbindung von 2 Kernen, in deren einem 1 H durch 1 Cl substituirt ist. — Eben so verhält es sich mit LAURENT's Thion-Essal, $C^{26}H^9S$, vom Bunze abzuleiten $= C^{14}H^6 + C^{12}H^3S$.

b. Ester oder sauerstoffsaure Aetherarten.
Ethers du troisième genre.

Viele mineralische und organische Sauerstoffsäuren treten mit einer Alkohol-Art unter Ausscheidung von Wasser zu neutralen flüchtigen ätherischen Verbindungen zusammen, welche man als gepaarte Verbindungen von Alkohol und Säuren — Wasser oder, nach der Radicaltheorie, als Salze betrachten kann, in welchen eine Säure mit einem Aether verbunden ist.

Eine 1-basische Säure bildet einen Ester mit 1 At. eines Alkohols, unter Ausscheidung von 2 At. Wasser. Nur wenn man sich eine Mineralsäure in trocknem Zustande denkt, tritt nur 1 At. Wasser aus.

So liefert Weingeist, $C^4H^6O^2$, bei wiederholter Destillation mit Essigsäure, $C^4H^4O^4$, 2 At. Wasser und 1 At. Essigester $= C^8H^8O^4$. Ein Versuch, die Art zu erklären, wie sich bei dieser Esterbildung die Atome zusammenlagern, findet sich (IV, 31—32). Das Beispiel von Holzgeist und Schwefelsäure s. (IV, 181).

Wenn organische 2-basische Säuren einen Ester bilden, so treten hierbei 2 At. Weingeist mit 1 At. Säure unter Ausscheidung von 4 At. Wasser zu Ester zusammen. — So mit Bernsteinsäure: $2 . C^4H^6O^2 + C^8H^6O^8 - 4HO = C^{16}H^{14}O^8$. — Träte zu 1 At. einer 2-basischen Säure bloss 1 At. eines Alkohols, so würde sich eine gepaarte 1-basische Säure bilden.

Für 1 At. einer organischen 3-basischen Säure endlich sind 3 At. eines Alkohols nöthig, und es werden dabei 6 At. Wasser eliminirt. — So bei Akonitsäure: $3 . C^4H^6O^2 + C^{12}H^6O^{12} - 6HO = C^{24}H^{18}O^{12} = 3(C^4H^5O),C^{12}H^3O^9$.

Von den 2 HO, welche sich bei der Esterbildung aus einer 1-basischen Säure erzeugen, rührt wahrscheinlich 1 H und 1 O

vom Alkohol und 1 H und 1 O von der Säure her; eben so geben bei einer 2-basischen Säure 2 Weingeist 2 H und 2 O ab, und die Säure ebenfalls 2 H und 2 O, und entsprechend bei einer 3-basischen Säure.

Nach GERHARDT (IV, 68 bis 69) dagegen rührt aller H des gebildeten Wassers von dem Alkohol her, und aller O von der Säure. So ist z. B. sein Weingeistrest = $C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2$ = E, und sein Essigsäurerest = $C^4H^4O^4 - O^2 = C^4H^4O^2$ = Ac [also = E und = Aldehyd!]; in dem Essigester wäre also $C^4H^4O^2$ mit $C^4H^4O^2$ gepaart; aber eine solche innige Verbindung von 2 ganz gleichen Verbindungen ist sehr unwahrscheinlich; noch unwahrscheinlicher ist es, dass eine solche durch wässriges Kali in Weingeist und Essigsäure zerfallen soll, da sich dasselbe doch gegen Aldehyd ganz anders verhält. Wenn auch GERHARDT aus diesem Grunde zugibt, dass der Kohlenstoff im Essigester in 2 verschiedenen Formen enthalten sein müsse, so weiss man doch nicht, wie man sich die Sache denken soll.

Zur Bildung eines Esters trägt nicht bloss die Affinität bei, welche man zwischen einem Alkohol — HO zu einer Säure — HO annehmen könnte, und die Affinität von H zu O, welche zur Wasserbildung hinwirkt, sondern auch noch die prädisponirende Affinität eines Ueberschusses der Säure zu dem zu bildenden Wasser. Je stärker diese Affinität der Säure, desto leichter bildet sich der Ester, und daher am leichtesten mit geeigneten stärkeren Mineralsäuren. Dagegen muss man eine organische Säure, da ihre Affinität zum Wasser viel geringer ist, im möglichst trocknen Zustande anwenden, und wiederholt, unter öfterem Zurückgiessen, mit dem Alkohol destilliren, oder in einem Kolben anhaltend kochen, der mit einem aufrecht gehenden, durch feuchtes Papier abzukühlenden, mehrere Fuss langen Rohre versehen ist, so dass die verdichteten Dämpfe fortwährend zurückfliessen. (s. Oxal-Vinester.) Oder man erhitzt nach GAULTIER DE CLAUBRY eine nicht flüchtige Säure in einer tubulirten Retorte bis zur eben anfangenden Zersetzung, und tröpfelt dann durch den Tubus den Alkohol ein. (s. Oxal-Vinester.) Aber während die organischen Säuren für sich die Esterbildung mit Alkoholen nur schwierig oder gar nicht bewirken, erfolgt sie sehr leicht bei Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure, durch deren wasserbildende Kraft.

In den Estern ist die Säure gänzlich neutralisirt und versteckt; sie hat nicht bloss ihre lackmusröthende Wirkung und ihren sauren Geschmack verloren, sondern auch ihre übrigen Reactionen. So fällt Schwefel-Formester, C^2H^3O,SO^3, anfangs nicht die Barytsalze; so wie aber eine Zersetzung des Esters eintritt, stellen sich die Reactionen der Säure wieder ein.

Die Radicaltheorie betrachtet die Ester als Salze, als Verbindungen einer hyp. trocknen Säure mit einem organischen Oxyd, welches mit einem basischen Metalloxyd verglichen wird, nämlich mit Methyloxyd, C^2H^3,O (Formäther), mit Aethyloxyd, C^4H^5,O (Vinäther), oder mit Amyloxyd, $C^{10}H^{11},O$ (Myläther), worin die Säure durch die Basis völlig neutralisirt sei. Aber diese sogenannten basischen Oxyde zeigen übrigens keinen basischen Charakter. Sie schmecken und reagiren nicht alkalisch. Bei ihrem Zusammenbringen mit Säuren neutralisiren sie diese nicht und bilden auch keine Esterarten (mit einziger Ausnahme des Holzäthers mit trockner Schwefelsäure), da sie doch hierzu geschickter sein müssten, als die noch mit 1 H und O versehenen Alkohole, wie $C^2H^4O^2$, $C^4H^6O^2$ und $C^{10}H^{12}O^2$. Ferner behalten die Säuren

in wirklichen Salzen ihre eigenthümlichen Reactionen, in den Estern nicht. Wässriges Kali scheidet daraus nicht sogleich die sogenannte Basis (den Aether) aus, wie dieses doch der Fall ist, wenn es auf die Verbindung einer Säure mit einer Erde oder schwerem Metalloxyd einwirkt, sondern nur langsam, oft erst in der Hitze, und hierbei scheidet sich nie ein Aether, sondern immer ein Alkohol aus, indem zu dem Reste des Alkohols, der sich im Ester befindet, im Moment der Ausscheidung wieder 1 H und 1 O des Wassers treten, um den Alkohol zu regeneriren. Löst man dagegen einen Aether in Wasser auf, so bleibt er unverändert, und geht nicht in den Alkohol über. Selbst ganz trockne fixe Alkalien, die bloss in der Hitze einwirken, scheiden aus dem Ester keinen Aether ab, sondern veranlassen eine viel tiefer gehende Zersetzung. vgl. (IV, 181).

Der Ansicht entsprechend, dass die Ester-Arten Verbindungen einer Art Metalloxyd mit einer Säure sind, betrachtet die Radicaltheorie auch die Afer-Arten (IV, 160 u. 161) als Verbindungen einer Art Metall mit einem Salzbilder. So wäre $C^2H^3J = C^2H^3,J$ = Iod-Methyl; $C^4H^5Br = C^4H^5,Br$ = Brom-Aethyl, und $C^{10}H^{11}Cl = C^{10}H^{11},Cl$ = Chlor-Amyl. Wie z. B. Kalium mit Brom Bromkalium bildet, so bildet Aethyl damit Brom-Aethyl, und wie Kalium + O + NO^5 salpetersaures Kaliumoxyd bildet, so gibt das Aethyl + O + NO^5 das salpetersaure Aethyloxyd (Salpeter-Vinester). Aber hiergegen spricht, dass man diese metallähnlichen Verbindungen C^2H^3, C^4H^5 und $C^{10}H^{11}$ nicht kennt, und dass, während alle wahre Iod-, Brom- und Chlor-Metalle die Silberlösung fällen, diese Afer-Arten nicht darauf reagiren.

Nach diesem Allem ist anzunehmen, dass der Alkohol-Rest in dem Ester, wenn er auch dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Aether, sich doch von ihm durch eine andere Zusammenfügung der Atome unterscheidet; dass ferner die Atome der Säure oder des Säurerestes auf eine solche Weise mit denen des Alkoholrestes zusammengetreten sind, dass hierdurch die Reactionen der Säure aufgehoben werden; dass sie aber dennoch nicht zu einer einfachen organischen Verbindung mit einander verschmolzen sind, da der Ester durch wässrige Alkalien, zum Theil selbst durch Wasser wieder in Alkohol und Säure zerfällt.

In vielen Estern lässt sich ein Theil des Wasserstoffs oder aller durch Chlor substituiren; bei einigen äussert das Chlor seine substituirende Wirkung vorzugsweise auf den Weingeistrest derselben, bei wenigen, wie bei Salicyl- und Anis-Vinester, auf den Säurerest.

Die Ester sind meistens dünnflüssig oder ölig, selten krystallisch; sie sind unzersetzt verdampfbar, bald leichter, bald schwerer als Wasser, und sehr brennbar. — Sie lösen sich in geringer Menge in Wasser, mischen sich dagegen nach allen Verhältnissen mit Weingeist und Vinäther. — Nur eine Ester-Art zeigt einen schwach sauren Charakter, nämlich der Salicyl-Formester, sofern er eine Verbindung mit Kali eingeht.

Uebersicht der Ester-Arten.

I. Ester aus Holzgeist gebildet; *Formester.*

1. *Mit Mineralsäuren:*

$C^2H^3O,CS^2 = C^3H^3S^2O$. Schwefelkohlenstoff-Formäther.
$C^2H^3S,CS^2 = C^3H^3S^3$. Schwefelkohlenstoff-Schwefelformafer.
$3C^2H^3O,BO^3 = C^6H^9BO^6$ und $C^2H^3O,2BO^3 = C^2H^3B^2O^7$. Zwei Bor-Formester.
$C^2H^3O,SO^3 = C^2H^3SO^4$. Schwefel-Formester.
$C^2H^3O,NO^5 = C^2H^3NO^6$. Salpeter-Formester.

2. *Mit organischen Säuren:*

Alkoholrest C	H	Cl	O	+	Säurerest C	H	Cl	O	=	Ester C	H	Cl	O	
2	3		1		2	1		3		4	4		4	Ameisen-Formester.
2	2	1	1		2	1		3		4	3	1	4	» » chlorhaltig.
2	3		1		4	3		3		6	6		4	Essig-Formester.
2	1	2	1		4	3		3		6	4	2	4	Essig-Formester, durch Chlor
2		3	1		4	3		3		6	3	3	4	verändert.
2		3	1		4		3	3		6		6	4	
2	3		1		8	7		3		10	10		4	Butter-Formester.
2	3		1		10	9		3		12	12		4	Baldrian-Formester.
2	3		1		12	11		3		14	14		4	Capron-Formester.
2	3		1		14	5		3		16	8		4	Benzoe-Formester.
2	3		1		14	5		5		16	8		6	Salicyl-Formester.
2	2	1	1		14	5		5		16	7	1	6	Salicyl-Formester, durch Chlor
2	1	2	1		14	5		5		16	6	2	6	verändert. Eben so mit Brom.
2	3		1		14	4	X	5		16	7	X	6	Indig-Formester.
2	3		1		16	7		5		18	10		6	Anis-Formester.
2	3		1		16	6	Br	5		18	9	Br	6	Bromanis-Formester.
2	3		1		16	6	X	5		18	9	X	6	Nitranis-Formester.
2	3		1		16	15		3		18	18		4	Capryl-Formester.
2	3		1		36	33		3		38	36		4	Elaid-Formester.
4	6		2		4			6		8	6		8	Oxal-Formester.
4	6		2		12	8		14		16	14		16	Schleim-Formester.
4	6		2		16	12		6		20	18		8	Kork-Formester.
4	6		2		8	4		6		12	10		8	Bernstein-Formester.
6	9		3		12	5		11		18	14		14	Citron-Formester.

II. Ester, aus Weingeist gebildet; *Vinester.*

1. *Mit Mineralsäuren:*

$C^4H^5O,CS^2 = C^5H^5S^2O$. Schwefelkohlenstoff-Vinäther.
$C^4H^5S,CS^2 = C^5H^5S^3$. Schwefelkohlenstoff Schwefelvinafer.
$C^4H^5O,CO^2 = C^5H^5O^3$. Kohlen-Vinester.
$C^4H^3Cl^2O,CO^2 = C^5H^3Cl^2O^3$. Kohlen-Chlorvinester.
$C^4Cl^5O,CO^2 = C^5Cl^5O^3$. Kohlen-Perchlorvinester.
$3C^4H^5O,BO^3 = C^{12}H^{15}BO^6$ und $C^4H^5O,2BO^3 = C^4H^5B^2O^7$. Zwei Bor-Vinester.
$C^4H^5O,SO^2 = C^4H^5SO^3$. Schweflig-Vinester.
$C^4H^5O,NO^3 = C^4H^5NO^4$. Salpetrig-Vinester.
$C^4H^5O,NO^5 = C^4H^5NO^6$. Salpeter-Vinester.
$2C^4H^5O,SiO^2 = C^8H^{10}SiO^4$; $C^4H^5O,SiO^2 = C^4H^5SiO^3$ und $C^4H^5O,2SiO^2 = C^4H^5Si^2O^5$. Drei Arten von Kiesel-Vinester.

2. *Mit organischen Säuren:*

Alkoholrest C	H	Cl	O	+	Säurerest C	H	Cl	O	=	Ester C	H	Cl	O	
4	5		1		2	1		3		6	6		4	Ameisen-Vinester.
4	5		1		2		1	3		6	5	1	4	
4	3	2	1		2	1		3		6	4	2	4	Durch Chlor substituirt.
4		5	1		2		1	3		6		6	4	
4	5		1		4	3		3		8	8		4	Essig-Vinester.
4	3	2	1		4	3		3		8	6	2	4	
4	5		1		4		3	3		8	5	3	4	
4	2	3	1		4	3		3		8	5	3	4	
4	1	4	1		4	3		3		8	4	4	4	Chlor haltende Modificationen.
4		5	1		4	3		3		8	3	5	4	
4		5	1		4	2	1	3		8	2	6	4	
4		5	1		4	1	2	3		8	1	7	4	

Alkoholrest					Säurerest					Ester				
C	H	Cl	O	+	C	H	Cl	O	=	C	H	Cl	O	
4		5	1		4		3	3		8		8	4	= $C^4Cl^4O^2$ = Chlor-Aldehyd.
4	5		1		6		3	3		10		8	4	Acryl-Vinester.
4	5		1		6	5		5		10	10		6	Milch-Vinester.
4	5		1		8	7		3		12	12		4	Butter-Vinester.
4	5		1		8	5	2	3		12	10	2	4	Chlorbutter-Vinester.
4	5		1		10	3		5		14	8		6	Brenzschleim-Vinester.
4	5		1		10	9		3		14	14		4	Baldrian-Vinester.
4	5		1		12	11		3		16	16		4	Capron-Vinester.
4	5		1		14	5		3		18	10		4	Benzoe-Vinester.
4	5		1		14	5		5		18	10		6	Salicyl-Vinester.
4	5		1		14	4	X	5		18	9	X	6	Indig-Vinester.
4	5		1		14	13		3		18	18		4	Oenanthyl-Vinester.
4	5		1		16	7		5		20	12		6	Anis-Vinester.
4	5		1		16	6	Br	5		20	11	Br	6	Bromanis-Vinester.
4	5		1		16	6	Cl	5		20	11	Cl	6	Chloranis-Vinester.
4	5		1		16	6	X	5		20	11	X	6	Nitranis-Vinester.
4	5		1		16	15		3		20	20		4	Capryl-Vinester.
4	5		1		18	7		3		22	12		4	Zimmt-Vinester.
4	5		1		18	6	X	3		22	11	X	4	Nitrozimmt-Vinester.
4	5		1		18	9		7		22	14		8	Veratrin-Vinester.
4	5		1		20	9		9		24	14		10	Opian-Vinester.
4	5		1		32	31		3		36	36		4	Palmitin-Vinester.
4	5		1		34	33		3		38	38		4	Margarin-Vinester.
4	5		1		36	33		3		40	38		4	Elaid-Vinester.
8	10		2		4			6		12	10		8	Oxal-Vinester.
8		10	2		4			6		12		10	8	Chloroxal-Vinester.
8	10		2		8	2		6		16	12		8	Fumar-Vinester.
8	10		2		8	4		6		16	14		8	Bernstein-Vinester.
8		10	2		8	1	3	6		16	1	13	6	Chlorbernstein-Vinester.
8	10		2		10	6		6		18	16		8	Brenzwein-Vinester.
8	10		2		12	8		6		20	18		8	Adipin-Vinester.
8	10		2		12	8		14		20	18		16	Schleim-Vinester.
8	10		2		16	12		6		24	22		8	Kork-Vinester.
8	10		2		20	14		6		28	24		8	Campher-Vinester.
8	6	4	2		20	14		6		28	20	4	8	Campher-Chlorvinester.
8	10		2		20	16		6		28	26		8	Fett-Vinester.
12	15		3		12	3		9		24	18	12		Akonit-Vinester.
12	15		3		12	5		11		24	20	14		Citron-Vinester. Eine andere Art hält 1 HO weiter.

III. Aus Fuselöl gebildet; *Mylester.*

$3(C^{10}H^{11}O),BO^3 = C^{30}H^{33}BO^6$, und $C^{10}H^{11}O,2BO^3 = C^{10}H^{11}B^2O^7$. 2 Arten von Bor-Mylester.

$2(C^{10}H^{11}O)HO,PO^3 = C^{20}H^{23}PO^6$ und $C^{10}H^{11}O,2HO,PO^3 = C^{10}H^{13}PO^6$. 2 Arten von Phosphorig-Mylester.

$C^{10}H^{11}O,NO^3 = C^{10}H^{11}NO^4$. Salpetrig-Mylester.

$2(C^{10}H^{11}O)SiO^2 = C^{20}H^{22}SiO^4$. Kiesel-Mylester.

$C^{10}H^{11}O,C^2HO^3 = C^{12}H^{12}O^4$. Ameisen-Mylester.

$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3 = C^{14}H^{14}O^4$. Essig-Mylester.

$C^{10}H^9Cl^2O,C^4H^3O^3 = C^{14}H^{12}Cl^2O^4$. Essig-Chlormylesier.

$C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3 = C^{20}H^{20}O^4$. Baldrian-Mylester.

$2(C^{10}H^{11}O),C^4O^6 = C^{24}H^{22}O^8$. Oxal-Mylester.

c. *Amäthane oder Amester.*
Améthanes.

Sie sind zu betrachten als 1 At. einer 2-basischen oder 2 At. einer 1-basischen Säure, welche durch Einwirkung von Ammoniak und einer Alkoholart zugleich halb in ein Amid, und halb in einen Ester verwandelt sind.

1 At. Oxalsäure (dieselbe 2-basisch genommen) gibt einerseits mit 2 At. Weingeist 4 Wasser und Oxalester: $C^4H^2O^8 + 2C^4H^6O^2 = 4HO + 2C^4H^5O,C^4O^6$. — Andererseits gibt 1 At. Oxalsäure mit 2 At. Ammoniak 4 At. Wasser und Oxamid: $C^4H^2O^8 + 2NH^3 = 4HO + C^4H^4N^2O^4$.

Wirkt aber bloss 1 At. Weingeist auf 1 At. Oxalsäure ein, so entstehen 2 At. Wasser und 1 At. Wein-Oxalsäure: $C^4H^2O^8 + C^4H^6O^2 = 2HO + C^4H^6O^2,C^4O^6$. — Desgleichen entsteht beim Einwirken von bloss 1 At. Ammoniak auf 1 At. Oxalsäure, neben 2 At. Wasser, die Oxaminsäure: $C^4H^2O^8 + NH^3 = 2HO + C^4H^3NO^6$.

Denkt man sich nun, auf 1 At. Oxalsäure wirke 1 At. Ammoniak und 1 At. Weingeist, so entsteht, unter Ausscheidung von 4 At. Wasser, 1 At. eines Amesters: $C^4H^2O^8 + NH^3 + C^4H^6O^2 - 4HO = C^8H^7NO^6$.

Die Amester entstehen vorzüglich bei der Behandlung eines Esters mit kleinen Mengen von Ammoniak, so dass nur die Hälfte des Weingeists eliminirt wird; bei Anwendung von mehr Ammoniak kann der Ester völlig in ein Amid übergehen.

So bildet 1 At. Oxalvinester mit 1 At. Ammoniak Oxalvinamester und Weingeist: $2C^4H^5O,C^4O^6 + NH^3 = C^4H^7N,C^4O^6 + C^4H^6O^2$. Fügt man hierzu 1 At. Ammoniak weiter, so entsteht Oxamid, und noch 1 At. Weingeist: $C^4H^7N,C^4O^6 + NH^3 = C^4H^4N^2O^4 + C^4H^6O^2$.

Dieses Amester lässt sich auf viererlei Weise betrachten: *a.* Als eine halbe Amidverbindung und eine halbe Esterverbindung der Oxalsäure (oder, was dasselbe ist, wenn man die Oxalsäure 1-basisch $= C^2HO^4$ nimmt, als die Verbindung von 1 At. Oxamid, $C^2H^2NO^2$, mit 1 At. Oxal-Vinester, $C^2H^5O^4$). — *b.* Als ein Vinester der Oxaminsäure. BALARD. — *c.* Als ein Amid der Wein-Oxalsäure:

	Nach *a.*					Nach *b.*					Nach *c.*			
	C	H	N	O		C	H	N	O		C	H	N	O
Oxalsäure	4	2		8	Oxaminsäure	4	3	1	6	Weinoxalsäure	8	6		8
+Weingeist+Ammoniak	4	9	1	2	+Weingeist	4	6		2	+ Ammoniak		3	1	
	8	11	1	10		8	9	1	8		8	9	1	8
— 4 Wasser		4		4	— 2 Wasser		2		2	— 2 Wasser		2		2
Oxal-Vinamester	8	7	1	6		8	7	1	6		8	7	1	6

d. Nach GERHARDT ist diese Verbindung aus den Resten des Weingeists, $C^4H^4O^2$, des Ammoniaks, NH, und der Oxalsäure, $C^4H^2O^4$, zusammengesetzt (IV, 69).

Gleich der Oxalsäure verhalten sich mehrere andere, auch unorganische Säuren, und gleich dem Weingeist auch andere Alkohole. Der Holzgeist bildet die *Formamester*, der Weingeist die *Vinamester*, und das Fuselöl die *Mylamester*. Alle Amester sind = 1 At. 2-basische (oder 2 At. 1-basische) Säure + 1 At. Alkohol + 1 At. Ammoniak — 4 At. Wasser.

Wenn man die Zahl der Elementaratome des Esters und des Amids einer 2-basischen Säure zusammenzählt und diese Summe mit 2 theilt, so erhält man die Zahl der Elementaratome im Amester dieser Säure.

Zu den Amestern gehören folgende aus Holzgeist, $C^2H^4O^2$, Weingeist, $C^4H^6O^2$ und Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^2$, erzeugte Verbindungen:

Rohe Formel	Nach *b.*	Nach *c.*	
$C^2H^5NS^2O^6$	$= C^2H^3Ad,2SO^3$	$= C^2H^3O,S^2AdO^5$	Sulfomethylan = Schwefel-Formamester.
$C^4H^5NO^4$	$= C^2H^3Ad,2CO^2$	$= C^2H^3O,C^2AdO^3$	Urethylan = Kohlen-Formamest.
$C^6H^5NO^6$	$= C^2H^3Ad,C^4O^6$	$= C^2H^3O,C^4AdO^5$	Oxamethylan = Oxal-Formamest.
$C^6H^7NO^4$	$= C^4H^5Ad,2CO^2$	$= C^4H^5O,C^2AdO^3$	Uräthan = Kohlen-Vinamester.
$C^8H^7NO^6$	$= C^4H^5Ad,C^4O^6$	$= C^4H^5O,C^4AdO^5$	Oxamäthan = Oxal-Vinamester.
$C^8H^2Cl^5NO^6$	$= C^4Cl^5Ad,C^4O^6$	$= C^4Cl^5O,C^4AdO^5$	Chloroxamäthan = Oxal-Chlorvinamester.
$C^{14}H^{13}NO^6$	$= C^{10}H^{11}Ad,C^4O^6$	$= C^{10}H^{11}O,C^4AdO^5$	Oxamylan = Oxal-Mylamester.

d. Gepaarte Säuren.

Acides copulés, Sels copulés.

Viele organische Verbindungen, welche Kerne, mit 2 At. Wasserstoff verbundene Kerne, Alkohole, Aldide oder 1-basische oder 2-basische Säuren sein können, bilden mit einem Ueberschusse einer unorganischen oder stärkeren organischen Säure, welche im wasserfreien oder concentrirten Zustande einwirkt, theils bei Mittelwärme, theils beim Erhitzen, theils nur bei Gegenwart eines fixen Alkalis, und meistens unter Elimination von Wasser, eine innige saure Verbindung, eine gepaarte Säure, welche sich als Ganzes mit Salzbasen zu eigenthümlichen Salzen vereinigt, zu Salzen, welche in Wasser löslich sind, auch wenn die Salze der nicht gepaarten Säure unlöslich wären.

Die mit der Säure gepaarte organische Verbindung ist der *Paarling, la Copule.*

Entsteht die Verbindung mittelst einer wasserfreien Mineralsäure, so tritt hierbei kein Wasser aus; aber beim Einwirken einer für sich völlig getrockneten organischen Säure werden gewöhnlich so viel Atome Wasser, als die Radicaltheorie Atome Hydratwasser darin annimmt, ausgeschieden. Der Ueberschuss der einwirkenden Säure dient dazu, um durch ihre Affinität zum Wasser dessen Ausscheidung zu begünstigen und es aufzunehmen.

Die gepaarten Säuren sind den Estern vergleichbar, nur dass sie nicht gerade durch einen Alkohol erzeugt zu werden brauchen, und dass sie wenigstens die doppelte Menge von Säure enthalten, als die ihnen entsprechenden Ester; daher ist in ihnen die saure Natur ihrer Säure nicht völlig gehoben.

Es gilt hierbei folgendes Gesetz von GERHARDT (*Compt. rend.* 20, 1648): Das Basenvermögen der gepaarten Verbindung ist gleich der Summe der Basenvermögen (IV, 174) der 2 sie erzeugenden Stoffe weniger 1. Oder: 1 At. der gepaarten Säure sättigt 1 At. Basis weniger, als die 2 erzeugenden Stoffe für sich im Ganzen gesättigt haben würden. — Der Ester, welchen 1 At. eines Alkohols mit 1 At. einer 1-basischen Säure gibt, ist daher eine neutrale Verbindung, denn $0 + 1 - 1 = 0$; eben so 2 At. Alkohol mit 1 At. einer 2-basischen Säure, wobei man sich denken muss, dass zuerst 1 At. Alkohol hinzutritt, dann noch ein zweites Atom: $0 + 2 - 1 = 1$; dann $0 + 1 - 1 = 0$. Vereinigt sich

dagegen 1 At. einer neutralen Verbindung mit 1 At. einer 2-basischen Säure, so hat man: $0 + 2 - 1 = 1$, d. h. die gebildete gepaarte Säure hat ein Basenvermögen $= 1$. Eben so hat eine gepaarte Säure, welche aus 1 At. einer neutralen Substanz und 1 At. einer 3-basischen, wie der Phosphorsäure, entstanden ist, ein Basenvermögen $= 2$; denn: $0 + 3 - 1 = 2$. Wenn ferner eine 1-basische organische Säure mit 2 At. einer 1-basischen verbunden ist, so ist die gepaarte Säure 2-basisch, z. B. Benzoeschwefelsäure, $1 + 2 - 1 = 2$, und aus einer 2-basischen Säure und 2 At. einer 1-basischen entsteht eine 3-basische, z. B. Bernsteinschwefelsäure, $2 + 2 - 1 = 3$.

Dieses Gesetz bewährt sich bis auf sehr wenige unten zu erwähnende Ausnahmen, welche vielleicht eine besondere Deutung zulassen. Es ist noch zu beachten, dass alle organische Säuren, welche gepaarte Säuren bilden (mit sehr wenigen Ausnahmen, s. u.), 2-basisch sind; dieses spricht allerdings zu Gunsten von GERHARDT's Ansicht, dass auch die unorganischen Säuren, welche gepaarte Säuren bilden, als 2-basisch und daher zu einem doppelt so grossen Atomgewicht genommen werden müssen, nämlich CS^2; CO^2; SO^2 und SO^3 (IV, 24 bis 26); aber auch hier macht die Leimsüss-Salpetersäure eine Ausnahme. — vgl. auch MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 22, 198); BERZELIUS (*Jahresber.* 21, 105).

Ueber die Constitution der gepaarten Säuren lassen sich folgende Ansichten aufstellen:

a. Sie sind Verbindungen des indifferenteren organischen Körpers mit wasserfreien Mineralsäuren oder mit hypothetisch trocknen organischen Säuren. — Benzinschwefelsäure ist z. B. $= C^{12}H^6,2SO^3$; Methylschwefelsäure $= C^2H^4O^2,2SO^3$; Weinschwefelsäure $= C^4H^6O^2,2SO^3$; Weinoxalsäure $= C^4H^6O^2,C^4O^6$. — Bei der Bildung eines Metallsalzes wird 1 bis 3 At. Wasserstoff im Paarling durch 1 bis 3 At. Metall ausgetauscht; z. B. benzinschwefelsaures Kali: $C^{12}H^5K,2SO^2$; weinschwefelsaures Kali: $C^4H^5KO^2,2SO^3$; weinoxalsaures: $C^4H^5KO^2,C^4O^6$.

Dieser Ansicht, welche sich, wenn sie auch nicht die richtige sein sollte, wenigstens befriedigend durchführen lässt, gibt GERHARDT in neuerer Zeit den Vorzug, nur dass Er in der Formel Paarling und Säure verschmelzt, und z. B. die Weinschwefelsäure, $C^4H^6O^2,2SO^3$, durch $C^4H^6S^2O^8$ (oder nach seinen Aequivalenten durch $C^2H^6SO^4$) ausdrückt.

b. Sie enthalten den sie erzeugenden indifferenten organischen Körper, weniger 1 HO; ausserdem 1 At. gebildetes Wasser und 2 At. einer 1-basischen oder 1 At. einer 2-basischen Säure; ist die Säure 3-basisch, wie Phosphorsäure, so ist noch 1 At. Wasser weiter vorhanden. — So wäre die Weinschwefelsäure $HO,SO^3 + C^4H^5O,SO^3$; eben so die Methylschwefelsäure $HO,SO^3 + C^2H^3O,SO^3$, und die Weinphosphorsäure $2HO,C^4H^5O,PO^5$. Das Metallsalz dieser Säure entsteht, wenn an die Stelle von 1 oder 2 HO 1 oder 2 MO treten. — Hält die gepaarte Säure eine organische, so wird dieselbe halb im hypothetisch trocknen Zustande, halb im für sich getrockneten darin angenommen. So wäre die Wein-Oxalsäure (die Oxalsäure als 1-basisch genommen) $= HO,C^2O^3 + C^4H^5O,C^2O^3$.

Nach dieser Ansicht, welche der Radicaltheorie entspricht, lassen sich die gepaarten Säuren als Doppelsalze betrachten, in welchen ein Theil der Säure durch den Paarling, der andere durch Wasser oder eine wirkliche Basis gesättigt ist. Auch macht sie das Verhältniss der Ester zu den gepaarten Säuren anschaulicher. So ist Schwefel-Formester $= C^2H^3O,SO^3$; es braucht hierzu nur noch HO,SO^3 hinzuzutreten, um die Methylschwefelsäure, $C^2H^3O,SO^3 + HO,SO^3$, zu liefern.

Wenn jedoch die organische Substanz, aus welcher der Paarling entsteht, keinen Sauerstoff hält, wie Benzin = Fune $= C^{12}H^6$, und also kein HO ausscheiden kann, so muss hier angenommen werden, sie gebe hierzu bloss den Wasserstoff her, während der Sauerstoff von der Säure geliefert wird, deren Natur sich damit ändert. Hiernach wäre die Benzinschwefelsäure $HO,C^{12}H^5,S^2O^5$,

also eine Verbindung von Wasser und einem für sich unbekannten Körper, $C^{12}H^5$, mit 1 At. Unterschwefelsäure. Da aber die Unterschwefelsäure, S^2O^5, 1-basisch ist, so kämen hier 2 At. Basis, nämlich 1 HO oder MO und 1 At. Paarling auf 1 At. Säure, was mit dem Obigen nicht im Einklang ist.

c. Bei gepaarten Säuren der Schwefelsäure lässt es sich auch denken, dass im Paarling 1 At. Wasserstoff durch 1 At. schweflige Säure substituirt ist. — Hiernach wäre die Benzinschwefelsäure = $HO,C^{12}H^5(SO^2),SO^3$, und die Weinschwefelsäure = $HO,C^4H^5(SO^2)O^2,SO^3$. Dieses war Gerhardt's frühere Ansicht (*Ann. Chim. Phys.* 72, 184), und auch Mitscherlich (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 67; 7, 6) spricht sich zu ihren Gunsten aus. Spricht hierfür auch, dass zur Bildung mancher gepaarten Säuren Erhitzung nöthig ist, wodurch vielleicht erst diese Desoxydation der Schwefelsäure bewirkt wird, und dass mehrere gepaarte Schwefelsäuren beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat neben schwefelsaurem Kali auch schwefligsaures liefern, so würde diese Ansicht immer nur einen kleinen Theil der gepaarten Säuren umfassen; denn bei Kohlensäure, schwefliger Säure und den organischen Säuren ist sie nur mit Hülfe vieler, durch nichts bestätigter Hypothesen durchzuführen, und bei phosphoriger und Phosphorsäure gar nicht, wenn man PO^5 und nicht P^2O^5 schreibt, weil nicht ein Theil des 1 Atoms P in den Paarling treten, und der andere als Säure ausserhalb verbleiben kann. — Auch kämen hier 2 Basen (Paarling und Wasser oder Metalloxyd) auf 1 At. einer 1-basischen Säure.

Uebersicht der bekannteren gepaarten Säuren.

I. Durch Mineralsäuren erzeugt.

1. *Durch Schwefelkohlenstoff, mit Holzgeist, Weingeist, Fuselöl und Aethal.*

Nach *a.*		Nach *b.*	
Säure	Metallsalz	Säure	Metallsalz
$C^2H^4O^2,2CS^2$	$C^2H^3MO^2,2CS^2$	$HO,C^2H^3O,2CS^2$	$MO,C^2H^3O,2CS^2$ 1)
$C^4H^6O^2,2CS^2$	$C^4H^5MO^2,2CS^2$	$HO,C^4H^5O,2CS^2$	$MO,C^4H^5O,2CS^2$ 2)
$C^{10}H^{12}O^2,2CS^2$	$C^{10}H^{11}MO^2,2CS^2$	$HO,C^{10}H^{11}O,2CS^2$	$MO,C^{10}H^{11}O,2CS^2$ 3)
$C^{32}H^{34}O^2,2CS^2$	$C^{32}H^{33}MO^2,2CS^2$	$HO,C^{32}H^{33}O,2CS^2$	$MO,C^{32}H^{33}O,2CS^2$ 4)

1) Methyl-Xanthonsäure. 2) Wein-Xanthonsäure. 3) Amyl-Xanthonsäure. 4) Aethal-Xanthonsäure.

2. *Durch Kohlensäure, mit Holzgeist und Weingeist.*

$C^2H^4O^2,2CO^2$	$C^2H^3MO^2,2CO^2$	$HO,C^2H^3O,2CO^2$	$MO,C^2H^3O,2CO^2$ 1)
$C^4H^6O^2,2CO^2$	$C^4H^5MO^2,2CO^2$	$HO,C^4H^5O,2CO^2$	$MO,C^4H^5O,2CO^2$ 2)

1) Methyl-Kohlensäure. 2) Wein-Kohlensäure.

3. *Durch phosphorige Säure, mit Weingeist und Fuselöl.*

$C^4H^6O^2,HO,PO^3$	$C^4H^5MO^2,HO,PO^3$	HO,C^4H^5O,HO,PO^3	MO,C^4H^5O,HO,PO^3 1)
$C^{10}H^{12}O^2,HO,PO^3$	$C^{10}H^{11}MO^2,HO,PO^3$	$HO,C^{10}H^{11}O,HO,PO^3$	$MO,C^{10}H^{11}O,HO,PO^3$ 2)

1) Weinphosphorige Säure. 2) Amylphosphorige Säure.

4. *Durch Phosphorsäure, mit Weingeist und Glycerin.*

$C^4H^6O^2,HO,PO^5$	$C^4H^4M^2O^2,HO,PO^5$	$2HO,C^4H^5O,PO^5$	$2MO,C^4H^5O,PO^5$ 1)
$S^6H^8O^6,HO,PO^5$	$C^6H^6M^2O^6,HO,PO^5$	$2HO,C^6H^7O^5,PO^5$	$2MO,C^6H^7O^5,PO^5$ 2)

1) Weinphosphorsäure. 2) Glycerinphosphorsäure.

5. *Durch schweflige Säure mit Holzgeist, und durch Chlor substituirtem Holzgeist.*

$C^2H^4O^2,2SO^2$	$C^2H^3MO^2,2SO^2$	$HO,C^2H^3O,2SO^2$	$MO,C^2H^3O,2SO^2$ 1)
$C^2H^3ClO^2,2SO^2$	$C^2H^2ClMO^2,2SO^2$	$HO,C^2H^2ClO,2SO^2$	$MO,C^2H^2ClO,2SO^2$ 2)
$C^2H^2Cl^2O^2,2SO^2$	$C^2HCl^2MO^2,2SO^2$	$HO,C^2HCl^2O,2SO^2$	$MO,C^2HCl^2O,2SO^2$ 3)
$C^2HCl^3O^2,2SO^2$	$C^2Cl^3MO^2,2SO^2$	$HO,C^2Cl^3O,2SO^2$	$MO,C^2Cl^3O,2SO^2$ 4)

1) Methylschweflige Säure. 2) Chlormethylschweflige Säure. 3) Bichlormethylschweflige Säure. 4) Trichlormethylschweflige Säure.

Der Schwefelkohlenstoff, CS^2, ist als eine der Kohlensäure, CO^2, entsprechende Sulfosäure zu betrachten, und geht ganz ähnliche gepaarte Verbindungen ein. — Die 4 zuletzt genannten Arten von gepaarter schwefliger Säure sind die Säuren von Kolbe; sie werden von Laurent und Gerhardt als Verbindungen von 2 At. Schwefelsäure mit Sumpfgas, C^2H^4, und dessen Chlorverbindungen C^2H^3Cl, $C^2H^2Cl^2$ und C^2HCl^3 betrachtet.

Die *Schwefelsäure* bildet die meisten gepaarten Säuren. Sind die Paarlinge Kohlenwasserstoffe, oder flüchtige Säuren, so muss mit diesen rauchendes Vitriolöl oder der kalte Dampf der wasserfreien Säure in Berührung kommen; zur Bildung anderer gepaarter Schwefelsäuren ist gemeines Vitriolöl geeigneter. In einigen Fällen muss die Wirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Verdünnt man hierauf mit Wasser, sättigt die saure Flüssigkeit mit Baryt, Kalk oder Bleioxyd, und filtrirt, so bleibt auf dem Filter das unlösliche Salz, welches der unveränderte Theil der Schwefelsäure mit diesen Basen bildet; im Filtrat findet sich das gepaarte schwefelsaure Salz gelöst.

In der folgenden Tabelle sind zuerst die gepaarten Schwefelsäuren aufgeführt, welche als Paarling einen Kohlenwasserstoff halten; hierauf folgen Säuren mit einem Sauerstoff-haltenden, aber nicht sauren Paarling. Alle diese gepaarten Säuren sind 1-basisch, wenn sie 1 At. Paarling auf 2 Schwefelsäure halten $(0 + 2 - 1 = 1)$, dagegen 2-basisch, wenn die Schwefelsäure 4 At. beträgt $(0 + 2 - 1 = 1$; dann $1 + 2 - 1 = 2)$. — Hierauf folgen Säuren, die 1 At. einer 1-basischen organischen Säure und 2 At. Schwefelsäure halten, und welche alle 2-basisch sind $(1 + 2 - 1 = 2)$. — Die Bernsteinschwefelsäure endlich hält 1 At. der 2-atomigen Bernsteinsäure mit 2 At. Schwefelsäure, und sollte daher nach Gerhardt's Gesetz 3-basisch sein $(2 + 2 - 1 = 3)$; so verhält sie sich auch in den meisten Salzen, aber im Bleisalz ist sie 4-basisch $= C^8H^2Pb^4O^8,2SO^3$.

Folgende Paarlinge bilden mit 2 At. Schwefelsäure folgende gepaarte Säuren:

1)	$C^{12}H^6$	Benzin = Fune	Benzinschwefelsäure
2)	$C^{14}H^8$	Benzoen = Tole	Benzoin- (= Tole-) Schwefelsäure
3)	$C^{18}H^{12}$	Cumen = Cume	Cumenschwefelsäure
4)	$C^{20}H^8$	Naphthalin = Nofte	Naphthalinschwefelsäure
5)	$C^{20}H^{14}$	Cymen = Cyme	Cymenschwefelsäure
6)	$C^{20}H^{12}O^2$	Anethol	Anethschwefelsäure
7)	$C^{16}H^5NO^2$	Indigblau	Cörulinschwefelsäure
8)	$C^{16}H^5NO^4$	Isatin	Isatinschwefelsäure
9)	$C^{12}H^6O^2$	Phänige Säure	Phänylschwefelsäure
10)	$C^6H^8O^6$	Glycerin	Glycerinschwefelsäure
11)	$C^2H^4O^2$	Holzgeist	Methylschwefelsäure
12)	$C^4H^6O^2$	Weingeist	Weinschwefelsäure
13)	$C^{10}H^{12}O^2$	Fuselöl	Amylschwefelsäure
14)	$C^{32}H^{34}O^2$	Aethal	Aethalschwefelsäure
15)	$C^4H^4O^4$	Essigsäure	Essigschwefelsäure
16)	$C^{14}H^6O^4$	Benzoesäure	Benzoeschwefelsäure
17)	$C^{18}H^8O^4$	Zimmtsäure	Zimmtschwefelsäure
18)	$C^8H^6O^8$	Bernsteinsäure	Bernsteinschwefelsäure

Die Formeln dieser gepaarten Säuren und ihrer Salze sind:

	Nach *a*.		Nach *b*.	
	Säure	Metallsalz	Säure	Metallsalz
1)	$C^{12}H^{6},2SO^{3}$	$C^{12}H^{5}M,2SO^{3}$	$HO,C^{12}H^{5},S^{2}O^{5}$	$MO,C^{12}H^{5},S^{2}O^{5}$
2)	$C^{14}H^{8},2SO^{3}$	$C^{14}H^{7}M,2SO^{3}$	$HO,C^{14}H^{7},S^{2}O^{5}$	$MO,C^{14}H^{7},S^{2}O^{5}$
3)	$C^{18}H^{12},2SO^{3}$	$C^{18}H^{11}M,2SO^{3}$	$HO,C^{18}H^{11},S^{2}O^{5}$	$MO,C^{18}H^{11},S^{2}O^{5}$
4)	$C^{20}H^{8},2SO^{3}$	$C^{20}H^{7}M,2SO^{3}$	$HO,C^{20}H^{7},S^{2}O^{5}$	$MO,C^{20}H^{7},S^{2}O^{5}$
5)	$C^{20}H^{14},2SO^{3}$	$C^{20}H^{13}M,2SO^{3}$	$HO,C^{20}H^{13},S^{2}O^{5}$	$MO,C^{20}H^{13},S^{2}O^{5}$
6)	$C^{20}H^{12}O^{2},2SO^{3}$	$C^{20}H^{11}MO^{2},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{20}H^{11}O,SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{20}H^{11}O,SO^{3}$
7)	$C^{16}H^{5}NO^{2},2SO^{3}$	$C^{16}H^{4}MNO^{2},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{16}H^{4}NO,SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{16}H^{4}NO,SO^{3}$
8)	$C^{16}H^{5}NO^{4},2SO^{3}$	$C^{16}H^{4}MNO^{4},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{16}H^{4}NO^{3},SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{16}H^{4}NO^{3},SO^{3}$
9)	$C^{12}H^{6}O^{2},2SO^{3}$	$C^{12}H^{5}MO^{2},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{12}H^{5}O,SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{12}H^{5}O,SO^{3}$
10)	$C^{6}H^{8}O^{6},2SO^{3}$	$C^{6}H^{7}MO^{6},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{6}H^{7}O^{5},SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{6}H^{7}O^{5},SO^{3}$
11)	$C^{2}H^{4}O^{2},2SO^{3}$	$C^{2}H^{3}MO^{2},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{2}H^{3}O,SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{2}H^{3}O,SO^{3}$
12)	$C^{4}H^{6}O^{2},2SO^{3}$	$C^{4}H^{5}MO^{2},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{4}H^{5}O,SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{4}H^{5}O,SO^{3}$
13)	$C^{10}H^{12}O^{2},2SO^{3}$	$C^{10}H^{11}MO^{2},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{10}H^{11}O,SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{10}H^{11}O,SO^{3}$
14)	$C^{32}H^{34}O^{2},2SO^{3}$	$C^{32}H^{33}MO^{2},2SO^{3}$	$HO,SO^{3}+C^{32}H^{33}O,SO^{3}$	$MO,SO^{3}+C^{32}H^{33}O,SO^{3}$
15)	$C^{4}H^{4}O^{4},2SO^{3}$	$C^{4}H^{2}M^{2}O^{4},2SO^{3}$	$2(HO,SO^{3})+C^{4}H^{2}O^{2}$	$2(MO,SO^{3})+C^{4}H^{2}O^{2}$ *)
16)	$C^{14}H^{6}O^{4},2SO^{3}$	$C^{14}H^{4}M^{2}O^{4},2SO^{3}$	$2(HO,SO^{3})+C^{14}H^{4}O^{2}$	$2(MO,SO^{3})+C^{14}H^{4}O^{2}$
17)	$C^{18}H^{8}O^{4},2SO^{3}$	$C^{18}H^{6}M^{2}O^{4},2SO^{3}$	$2(HO,SO^{3})+C^{18}H^{6}O^{2}$	$2(MO,SO^{3})+C^{18}H^{6}O^{2}$
18)	$C^{8}H^{6}O^{8},2SO^{3}$	$C^{8}H^{3}M^{3}O^{8},2SO^{3}$	$3HO,C^{8}H^{3}O^{5},2SO^{3}$	$3MO,C^{8}H^{3}O^{5},2SO^{3}$

Die *Salpetersäure* bildet bloss mit Leimsüss und Leucin gepaarte Säuren.

Leimsüss: $C^{4}H^{5}NO^{4}$; Leimsüss-Salpetersäure: $C^{4}H^{5}NO^{4},NO^{5}$; ihre Salze: $C^{4}H^{4}NMO^{4},NO^{5}$.

Leucin: $C^{12}H^{13}NO^{4}$; Leucin-Salpetersäure: $C^{12}H^{13}NO^{4},NO^{5}$; ihre Salze: $C^{12}H^{12}NMO^{4},NO^{5}$.

Diese 2 Säuren fügen sich daher nicht in Gerhardt's Gesetze, dass 1) ausgemacht 1-basische Säuren, wie Salpetersäure, keine gepaarte Säure bilden können, und dass 2) 1 At. eines neutralen Körpers mit 1 At. einer 1-basischen Säure eine neutrale Verbindung geben muss ($0 + 1 - 1 = 0$).

Auch die Verbindung von 1 At. Leimsüss mit 1 At. Schwefelsäure, Salzsäure oder Benzoesäure bildet eine 1-basische gepaarte Säure. Die Salze dieser besondern gepaarten Säuren sind den salpetersauren Metalloxyden und andern unorganischen Salzen vergleichbar, welche aus einer Harnstoff-haltigen Lösung 1 oder mehrere Atome Harnstoff in sich aufgenommen haben.

II. Gepaarte organische Säuren.

Es bilden fast bloss solche organische Säuren gepaarte Säuren, welche man mit grösserer Wahrscheinlichkeit als 2-basische zu betrachten hat. Nur die Verbindung des Leimsüss mit Benzoesäure zu Hippursäure und die der Essigsäure mit Bittermandelöl zu Mandelsäure machen eine Ausnahme. In den meisten dieser Verbindungen hat man sich die organische Säure im hypothetisch trocknen Zustande zu denken.

Mit *Oxalsäure*:

Nach *a*.		Nach *b*.		
Säure	Metallsalz	Säure	Metallsalz	
$C^{4}H^{6}O^{2},C^{4}O^{6}$	$C^{4}H^{5}MO^{2},C^{4}O^{6}$	$HO,C^{2}O^{3}+C^{4}H^{5}O,C^{2}O^{3}$	$MO,C^{2}O^{3}+C^{4}H^{5}O,C^{2}O^{3}$	1)
$C^{4}HCl^{5}O^{2},C^{4}O^{6}$	$C^{4}Cl^{5}MO^{2},C^{4}O^{6}$	$HO,C^{2}O^{3}+C^{4}Cl^{5}O,C^{2}O^{3}$	$MO,C^{2}O^{3}+C^{4}Cl^{5}O,C^{2}O^{3}$	2)
$C^{10}H^{12}O^{2},C^{4}O^{6}$	$C^{10}H^{11}MO^{2},C^{4}O^{6}$	$HO,C^{2}O^{3}+C^{10}H^{11}O,C^{2}O^{3}$	$MO,C^{2}O^{3}+C^{10}H^{11}O,C^{2}O^{3}$	3)

1) Weinoxalsäure. 2) Chlorweinoxalsäure. 3) Amyloxalsäure.

Gerhardt schreibt die Weinoxalsäure: $C^{4}H^{4}O^{2},C^{4}H^{2}O^{6} = C^{8}H^{6}O^{8}$.

---

*) Berzelius (*Jahresber.* 23, 321) zieht die durch Halbiren erhaltene Formel $HO,SO^{3}+C^{2}HO$ und $MO,SO^{3}+C^{2}HO$ vor.

Mit *Tartersäure* und der damit isomeren *Traubensäure*.

Nach *a*. Säure	Metallsalz	Nach *b*. Säure	
$C^2H^4O^2,C^8H^4O^{10}$	$C^2H^3MO^2,C^8H^4O^{10}$	$HO,C^4H^2O^5+C^2H^3O,C^4H^2O^5$	Methyltarters.
$C^4H^6O^2,C^8H^4O^{10}$	$C^4H^5MO^2,C^8H^4O^{10}$	$HO,C^4H^2O^5+C^4H^5O,C^4H^2O^5$	Weintarters. u. Weintraubens.
$C^{10}H^{12}O^2,C^8H^4O^{10}$	$C^{10}H^{11}MO^2,C^8H^4O^{10}$	$HO,C^4H^2O^5+C^{10}H^{11}O,C^4H^2O^5$	Amyltarters.

Mit *Schleimsäure* und mit *Camphersäure*.

Nach *a*. Säure	Metallsalz	Nach *b*, Säure	
$C^4H^6O^2,C^{12}H^8O^{14}$	$C^4H^5MO^2,C^{12}H^8O^{14}$	$HO,C^6H^4O^7+C^4H^5O,C^6H^4O^7$	Weinschleims.
$C^4H^6O^2,C^{20}H^{14}O^6$	$C^4H^5MO^2,C^{20}H^{14}O^6$	$HO,C^{10}H^7O^3+C^4H^5O,C^{10}H^7O^3$	Weincamphers.

Die Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, bildet mit Bittermandelöl, $C^{14}H^6O^2$, die Mandelsäure, $C^{14}H^6O^2,C^2H^2O^4$, deren Metallsalze = $C^{14}H^5MO^2,C^2H^2O^4$, und macht 3 Ausnahmen, sofern sie 1-basisch ist, sofern sie bei gleichen Atomen mit einer neutralen Verbindung eine 1-basische Säure liefert, und sofern hierbei kein Wasser eliminirt wird.

e. Verseifbare Fette, welche Glycerin liefern.

Süssfette.

Glyceride von GERHARDT.

SCHEELE. *Opuscula* 1, 125; 2, 175.
J. D. BRANDIS. *Comm. de oleor. unguinos. natura.* Gott. 1788.
A. VOGEL. *Ann. Chim.* 58, 154.
FREMY. Verseifung. *Ann. Chim.* 63, 25. — Wirkung der Schwefelsäure. *Ann. Chim. Phys.* 65, 113; auch *J. pr. Chem.* 12, 384.
CHEVREUL. *Ann. Chim.* 88, 225; auch *Schw.* 14, 420; auch *A. Tr.* 24, 1, 237. — *Ann. Chim.* 94, 80; auch *A. Tr.* 25, 2, 356. — *Ann. Chim.* 94, 113; auch *N. Tr.* 2, 2, 212. — *Ann. Chim.* 94, 225. — *Ann. Chim. Phys.* 2, 329. — *Ann. Chim. Phys.* 13, 337; Ausz. *N. Tr.* 6, 1; 252. — *Ann. Chim. Phys.* 22, 27 u. 366.
CHEVREUL. *Recherches sur les corps gras d'origine animale.* Paris 1823.
BRACONNOT. *Ann. Chim.* 93, 225; auch *A. Tr.* 25, 2, 307.
SAUSSURE. Analyse von Fetten. *Ann. Chim. Phys.* 13, 338; auch *Schw.* 28, 389; auch *N. Tr.* 5, 2, 112.
BOUDET. Wirkung der Untersalpetersäure auf Oele. *Ann. Chim. Phys.* 50, 390; auch *J. Chim. méd.* 8, 641.
LECANU. *Ann. Chim. Phys.* 55, 192.
PELOUZE u. BOUDET. *Ann. Chim. Phys.* 69, 43; auch *J. Chim. méd.* 24, 385; auch *J. pr. Chem.* 15, 287.
GUSSEROW. *Kastn. Arch.* 19, 69 u. 219.

Geschichte. Man belegte früher mit dem Namen Fett alle aus Kohlenstoff, Wasserstoff und wenig Sauerstoff bestehende Verbindungen, welche theils schon bei gewöhnlicher Temperatur als dickölige, fettig anzufühlende, auf Papier einen bleibenden Fettflecken erzeugende Flüssigkeiten erscheinen, theils beim Erwärmen zu solchen schmelzen, welche erst bei starker Hitze sieden, und dabei ganz oder grösstentheils zersetzt übergehen, welche mit lebhaft leuchtender und nicht oder wenig russender Flamme verbrennen, und sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether lösen. Die Bereitung von Seife aus mehreren dieser Fette durch Behandlung mit wässrigen Alkalien scheinen die Römer von den Germanen oder von den Galliern gelernt zu haben.

Man theilte sie nach ihrer verschiedenen Schmelzbarkeit in die *flüssigen* Fette, oder *fetten Oele, ausgepressten Oele* oder *fixen Oele*, welche, je nachdem sie an der Luft in dünnen Lagen austrockneten oder schmierig blieben, in *trocknende fette Oele* und *schmierige fette Oele* zerfielen, — und in die *festen* Fette, wie Schmalz, Talg, Wachs, Wallrath, Gallenfett u. s. w.

CHEVREUL, dessen gründlichen Forschungen wir das Meiste verdanken, zeigte, ungefähr gleichzeitig mit BRACONNOT, dass die Fette, wie sie die Natur liefert, grösstentheils Gemische oder Gemenge von verschiedenen Fetten sind, z. B. von Oelfett, Talgfett und Margarin nach wechselnden Verhältnissen, wonach die Consistenz und Schmelzbarkeit dieser Gemische wechselt. Er zeigte ferner, dass gewisse Fette (die unverseifbaren) beim Kochen mit wässrigen Alkalien sich weder lösen, noch sonst verändern, während die meisten andern mit Alkalien und einigen schweren Metalloxyden Seifen bilden; dass bei dieser Seifenbildung sich die Fette nicht als solche mit den Alkalien vereinigen, sondern dass sie, wie dieses schon früher durch Versuche von SCHEELE (*Opuscula* 1, 125; 2, 175 bis 177) und von FREMY (*Ann. Chim.* 63, 28) wahrscheinlich geworden war, sich hierbei in 2 Producte zersetzen, nämlich einerseits in eine fettähnliche Säure, welche mit dem Alkali die Seife bildet und je nach der Natur des Fettes eine verschiedene ist, und andrerseits meistens in das schon von SCHEELE bei der Behandlung von fettem Oel mit Bleioxyd und Wasser erhaltene Glycerin. Er zeigte, dass diese beiden Producte im möglichst trocknen Zustande zusammen mehr wiegen, als das angewendete Fett, dass also noch Wasserstoff und Sauerstoff des Wassers zu gleichen Atomen zur Bildung dieser Producte beitragen muss, und er stellte daher die Ansicht auf, diese verseifbaren Fette seien keine einfache organische Verbindungen, sondern den Ester-Arten vergleichbar, nämlich Verbindungen von verschiedenen fettigen Säuren mit Glycerin, weniger einer gewissen Menge HO, wie die Ester-Arten Verbindungen von Weingeist mit Sauerstoffsäuren weniger einer gewissen Menge HO sind.

In *Ferussac Bullet. des sc. meth. phys. et chim.* 1828 Juli 85 findet sich folgende Stelle von SAIGEY: *La théorie des corps gras établie par Mr.* CHEVREUL *fut d'abord très peu goutée en Allemagne, en Angleterre et en Italie. Mr.* GMELIN *l'attaque particulièrement, et malgré les nouvelles et nombreuses recherches, auxquelles s'adonne leur inventeur, non obstant l'accueil favorable des chimistes françois, il est probable, que cette théorie eut fini par être entièrement abandonnée, si la découverte de* SERTURNER *ne fut venue lui servir d'appui.* — Ein Jeder, der bemerkt hat, wie ich von der zweiten Auflage dieses Handbuchs (1822) an CHEVREUL's Ansichten und Versuche anerkannte und vielleicht vollständiger darlegte, als dieses in irgend einem französischen Werke geschah, wird mit mir erstaunt fragen, welcher Umstand den Herrn SAIGEY zu obiger leerer Declamation veranlasste.

In Folge der Untersuchungen CHEVREUL's, welche später vielfach bestätigt und erweitert wurden, ist man genöthigt, die Familie der Fette zu zerreissen und ihre Glieder je nach ihrer chemischen Natur etwa auf folgende Weise zu vertheilen:

1. *Unverseifbare Fette.* Sie bleiben beim längeren Kochen mit wässrigem Kali völlig unverändert. Nach ihrer Zusammensetzung gehören sie theils zu den Hydrocarbonen, wie das Paraffin, theils zu den Aldiden, wie etwa das Amberfett und das Gallenfett, theils zu den Alkoholen, wie das Aethal.

2. *Fettige Säuren* oder *Seifensäuren.* Sie werden vorzüglich durch die Verseifung der verseifbaren Fette erhalten. Sie verbinden sich ohne Weiteres mit Salzbasen, und werden daraus durch stärkere Säuren im unveränderten Zustande abgeschieden, reihen sich daher den übrigen organischen Säuren an und sind unter diesen aufgezählt. Man kann sie nach ihrem Siedpuncte in *flüchtigere Seifensäuren*, wie Buttersäure, Caprinsäure u. s. w., und in *fixere*, wie Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure u. s. w. eintheilen.

3. *Verseifbare Fette.* Sie verbinden sich mit den Alkalien nicht als Ganzes, sondern zerfallen in Berührung mit ihnen und

mit Wasser allmälig in eine fettige Säure, welche sich mit der Basis zu einem seifenartigen Salze vereinigt, und in eine neutrale Substanz, welche bei den meisten hierher gehörigen Fetten Glycerin ist, aber bei wenigen, wie bei Cerin und Wallrathfett, ein unverseifbares Fett. Da das Verhalten dieser letzteren bei der Verseifung noch nicht mit voller Sicherheit ermittelt ist, so bleibt die Betrachtung derselben dem speciellen Theile vorbehalten.

Hier sollen diejenigen verseifbaren Fette im Allgemeinen betrachtet werden, welche bei der Verseifung in eine fettige Säure und in Glycerin zerfallen, und die daher als *Süssfette* oder *Glyceride* unterschieden werden können.

Vorkommen der Süssfette. 1. Im Pflanzenreiche: Als Oel und Talg vorzüglich in den Samen sehr vieler Pflanzen, und zwar besonders in den Samenlappen, selten in dem *Albumen* (Mohn), der *Radicula* und dem den Samen umgebenden Fleische (Olive). Selten in der Wurzel (*Cyperus esculentus*). WAHLENBERG (*N. Gehl.* 8, 113). — 2. Im Thierreiche: Als Oel, Talg und Schmalz vorzüglich im Zellgewebe und in besondern Höhlen des Körpers eingeschlossen.

Bildung. Es ist vielleicht möglich, die Glyceride aus einer fettigen Säure und Glycerin, die man mit wasserbegierigen Körpern behandelt, zu erzeugen, wie PELOUZE u. GÉLIS, so wie GERHARDT, einen solchen Versuch beim Butterfett anstellten (s. dieses). — Was aber sonst von künstlicher Bildung der Fette angegeben wurde, ist ungegründet. Zu diesen vermeintlichen Bildungsweisen gehören folgende: 1. Durch Einwirken der Salpetersäure auf Muskelfleisch soll sich ein gelbes Fett bilden. — Dieses war wahrscheinlich schon gebildet im Muskelfleische vorhanden, und ist durch die Salpetersäure nur verändert. Durch Behandeln des reinen Faserstoffes mit Salpetersäure erhielt CHEVREUL (*Recherches* 201) kein Fett. — 2. Nach BERZELIUS zieht kochender Weingeist oder Aether aus Eiweissstoff, Faserstoff, Blutroth und Kässtoff eine übelriechende talgartige Materie. — Dies Fett war bereits in den genannten thierischen Stoffen vorhanden. CHEVREUL (*Analyse organique* 84) erhielt gleich viel Talg-, Margarin- und Oel-Säure, er mochte Elephanten-Sehne erst mit Weingeist auskochen und das so erhaltene Fett mit Kali verseifen, oder unmittelbar die Sehne mit Kali kochen. Der Faserstoff des Ochsenblutes trat an Weingeist oder Aether eben so viel Fett ab, als CHEVREUL aus demselben durch Behandlung mit Salpetersäure erhielt. — 3. Als BRANDES (*N. Tr.* 3, 1, 377) Weingeist wiederholt über Vitriolöl abzog, und das zuletzt erhaltene, sehr schweflig riechende Destillat über Kalk und Pottasche rectificirte, erhielt er in der Vorlage ein sich zu Boden setzendes fettes Oel. — Verändertes Fuselöl?

Darstellung. 1. Das Fett wird, wenn es flüssig genug ist, bei der gewöhnlichen, sonst bei einer höhern Temperatur durch Auspressen aus dem Pflanzen- oder Thier-Gewebe getrennt, wenn es sich nicht durch blosses Ausschmelzen von selbst daraus scheidet. — 2. Man zieht es aus ihnen durch kochenden Weingeist oder Aether aus, worauf es sich theils schon beim Erkalten, theils beim Abdampfen oder Versetzen mit Wasser ausscheidet, und wäscht es mit Wasser. — Aber das auf eine dieser Weisen erhaltene Fett ist meistens ein Gemenge von mehreren einfachen Fetten; diese lassen sich theils vermöge ihrer verschiedenen Schmelzbarkeit durch Auspressen bei einer Temperatur scheiden, bei der das eine Fett fest, das an-

dere flüssig ist, theils vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Weingeist und Aether durch Behandeln mit diesen Flüssigkeiten.

Eigenschaften. In fester Gestalt weiss, durchsichtig oder durchscheinend. Theils krystallisch, theils von dichtem splittrigen Bruche. Spec. Gew. zwischen 0,892 und etwa 0,930. Bei einer gewissen Kälte spröde und brüchig; bei minderer zum Theil weich. Schmelzpunct zwischen 20 und mehr Graden unter Null und + 61°. Um den Schmelzpunct der Fette genau zu bestimmen, zieht man ein dünnes Glasrohr zu einer feinen Haarröhre aus, saugt in diese das geschmolzene Fett und bringt sie nebst einem Thermometer in Wasser, welches allmälig erhitzt wird, bis das Durchsichtigwerden des Röhrchens die Schmelzung des Fettes anzeigt; lässt man nun das Wasser erkalten, so zeigt das Undurchsichtigwerden den Erstarrungspunct an, welcher 1 — 2 Grade unter dem Schmelzpuncte zu liegen pflegt. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 35, 46). BUNSEN *Ann. Pharm.* 37, 25) schmelzt das Haarröhrchen vor dem Eintauchen an beiden Enden zu. — HEINTZ (*Ann. Pharm.* 60, 58) taucht ein Thermometer mit kleiner Kugel in die ungefähr 10 bis 20° über ihren Schmelzpunct erhitzte Masse, zieht es nach einiger Zeit heraus, hält es auf die Weise gegen ein helles Fenster oder ein Lampenlicht, dass ein deutliches Spiegelbild auf der Kugel erscheint, und liest die Temperatur in dem Augenblicke ab, in welchem sich das Bild trübt. — Das Fett erscheint im geschmolzenen Zustande als ein farbloses (zufällig gelbliches oder grünliches), etwas dickflüssiges Oel, welches sich fettig anfühlt, und auf Papier einen bleibenden Fettflecken macht. Nicht ohne Zersetzung verdampfbar. Nur im Vacuum lassen sich einige Fette grösstentheils unzersetzt destilliren. CHEVREUL. Es ist neutral gegen Pflanzenfarben. Geruchlos; von keinem oder von mildem Geschmack.

Nach dem noch nicht vollständigen Ergebniss der bisherigen Untersuchungen scheint es, dass die Süssfette Verbindungen sind von 1 At. Glycerin, $C^6H^8O^6$, mit 4 At. einer 1-basischen oder mit 2 At. einer 2-basischen Säure, weniger 8 At. HO. Nur beim Japanischen Wachs sind bloss 4 HO abzuziehen.

Alle hierher gehörige Fette zerfallen beim Zusammenbringen mit fixen Alkalien, Bittererde, Zinkoxyd oder Bleioxyd, die Luft trete hinzu oder sei abgehalten, und langsamer in der Kälte, rascher beim Erwärmen, einerseits in Glycerin, welches im freien Zustande in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, andrerseits in eine, oder wenn das Fett aus mehreren einfachen Fetten gemischt ist, in mehrere Seifensäuren, welche sich mit der angewandten Salzbasis vereinigen und mit dieser je nach deren Natur bald mehr seifenartige Salze liefern, wie mit Kali und Natron, bald unauflösliche pflasterartige, wie mit den erdigen Alkalien und schweren Metalloxyden. Diese Zersetzung ist die *Verseifung, Seifenbildung* oder *Saponification.*

Die Verseifung der verschiedenen Schmalz- und Talg-Arten erfolgt auch bei völlig abgehaltener Luft. Sie erfolgt ohne Erzeugung von Kohlensäure und Essigsäure; bei der Verseifung des Schweineschmalzes entwickelt sich etwas Stickgas (wohl von thierischer, das Schmalz verunreinigender Materie). — 100 Th. Schweineschmalz, mit 60 Th. Kalihydrat und 400 Th. Wasser 2 Tage lang bei 70 bis 90° digerirt, verwandeln sich in Mutterlauge und Seife; die Mutterlauge enthält freies Kali, ferner etwas kohlensaures und essigsaures Kali, riechendes Princip und Glycerin; die Seife enthält talgsaures, margarinsaures und ölsaures Kali, wenig essigsaures Kali und gelbfärbendes Princip. Die gefundene Kohlensäure, so wie der grösste Theil der gefundenen

Essigsäure befand sich im durch Weingeist gereinigten Kalihydrat (II, 13), die übrige höchst wenig betragende Essigsäure war schon im Schmalz gebildet enthalten. (190 Th. Schweineschmalz durch Kali verseift, das nicht durch Weingeist gereinigt wurde, liefern 0,01, aber bei der Verseifung mit durch Weingeist gereinigtem Kalihydrat 0,15 essigsauren Baryt.) CHEVREUL.

Um 100 Th. Schweineschmalz zu saponificiren, sind 18 Th. Kalihydrat erforderlich, wobei sich gerade normales talg-, margarin- und öl-saures Kali ohne Ueberschuss von Säure oder von Kali bildet (Ueberschuss von Kali macht jedoch die Seife härter durch Entziehung von Wasser; schwächer erhärtend wirkt kohlensaures Kali, noch schwächer Kochsalz). — Kocht man 100 Th. Schmalz mit 9 Th. Kalihydrat und wenig Wasser 60 Stunden lang, so erhält man zwar eine homogene, fast ganz in kochendem Weingeist zu einer Lackmus nicht röthenden Flüssigkeit auflösliche Masse, allein viel kochendes Wasser zersetzt diese Masse in sich auflösende Seife und in unverändertes nicht saures Fett; das Kali saponificirt also genau so viel Fett, als es nachher neutralisiren kann, und die so gebildete Seife bildet mit dem überschüssigen Fett eine Emulsion, welche keine Fettflecken macht, worauf die Fettfleckentilgende Wirkung der Seife zu beruhen scheint. CHEVREUL.

$^3/_5$ Th. Natronhydrat, 1 Th. Barythydrat, Strontianhydrat, Kalkhydrat oder Bleioxyd, oder $^2/_3$ Th. Zinkoxyd, mit 1 Th. Schmalz und der angemessenen Menge von Wasser längere Zeit erhitzt, zersetzen das Schmalz ebenfalls gleich dem Kali in Talgsäure, Margarinsäure und Oelsäure, die sich mit den genannten Salzbasen vereinigen, und in Glycerin (wobei sich zuweilen auch etwas gelbes bitteres Princip zeigt). CHEVREUL.

Bittererdehydrat mit Wasser verseift das Schmalz in der Wärme, jedoch erst in mehreren Tagen und unvollständig; 1 Th. geglühte Bittererde, mit gleich viel Schmalz und 6 Th. Wasser 100 Stunden lang gekocht, vereinigt sich mit dem Schmalz, das keine beträchtliche Saponification erlitten hat, zu einer festen, graugelben Materie, während das Wasser kein Glycerin, sondern nur ein wenig bittere Materie aufgelöst enthält. Schmalz, mit gleich viel geglühter Bittererde zusammengeschmolzen, zeigt sich nach 2 Jahren unverändert; auch nicht ranzig. — Auch das Kupferoxyd und das Alaunerdehydrat wirkt nicht verseifend. CHEVREUL.

Gesättigtes wässriges Ammoniak, 14 Monate mit Schweineschmalz in Berührung, verseift bloss $^1/_{13}$ desselben; hiervon so oft abfiltrirt, bis es klar durchgeht, lässt es beim Abdampfen Glycerin, Oelsäure, pomeranzengelben Farbstoff und eine Spur einer in Wasser löslichen Säure; das unverseift gebliebene Schmalz ist etwas perlglänzend, und enthält etwas, durch kalten Weingeist auszuziehende, Oelsäure. Das Ammoniak verseift daher das Schmalz bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwierig. — Schweineschmalz, mit sublimirtem einfach kohlensauren Ammoniak gemengt, und 5 Jahre in einer Flasche unter 18° hingestellt, bildet mit Wasser eine weisse Milch mit perlglänzenden Blättchen. Diese zerfällt beim Erwärmen in eine untere wässerige Schicht, welche neben kohlensaurem Ammoniak wenig, mit Margarinsäure und gelbem Farbstoff gemischte Oelsäure und Glycerin enthält, und in eine mittlere, ölige, pomeranzengelbe und eine obere, ölige, citrongelbe Schicht, welche Gemische aus unverseiftem Fett und aus talg-, margarin- und ölsaurem Ammoniak sind. CHEVREUL.

1 Th. Schweineschmalz, mit 2 Th. doppelt kohlensaurem Kali und mit Wasser gekocht, verseift sich grösstentheils; der sich über die Seifenlösung erhebende unverseifte Theil wird dann noch durch Kochen mit 1 Th. doppelt kohlensaurem Kali verseift. Die vereinigte Seifenlösung, durch Abdampfen concentrirt, lässt alle Seife fallen, die sich nach gutem Auspressen frei von kohlensaurem Kali zeigt, während die Mutterlauge das überschüssige kohlensaure Kali nebst Glycerin enthält. — Verseift man das Schmalz durch einfach kohlensaures Kali in einer Glocke über Quecksilber bei äusserer Erwärmung, so entwickelt sich erst dann Kohlensäure, wenn schon viel Seife gebildet ist. Verseift man das Schmalz in der Kälte durch überschüssiges einfach kohlensaures Kali, so schiesst nach einiger Zeit doppelt kohlensaures an. — Borax und zweifach boraxsaures Kali, mit $^1/_3$ Schmalz und mit Wasser

50 Stunden lang gekocht, verseifen ungefähr 2 Procent des Schmalzes. Chevreul (*Recherches* 355).

Bei der Verseifung liefert ein einfaches Süssfett ausser dem Glycerin bloss eine Säure; ist es aber aus mehreren Süssfetten gemischt, wie dieses bei den natürlichen Fetten meistens der Fall ist, so liefert jedes derselben seine besondere Säure, und man darf daher für eine jede Säure, welche ein Fettgemisch liefert, die Gegenwart eines besondern Süssfetts im Gemische annehmen.

Das Verfahren, dessen sich Chevreul bedient, um diese verschiedenen Verseifungsproducte nachzuweisen, besteht in Folgendem:

Es sei ein Gemisch von mehreren Süssfetten gegeben, bei dessen Zersetzung theils flüchtigere Säuren, wie Baldrian-, Butter-, Caprin-, Capron- und Hircin-Säure, theils fixere, wie Talg-, Margarin- und Oel-Säure und ausserdem Glycerin erhalten werden. Es enthalte etwa ausserdem noch Wallrathfett, welches bei der Verseifung in Aethalsäure (welche Chevreul früher für Margarinsäure hielt) und, statt in Glycerin, in ein unverseifbares Fett, das Aethal zerfällt. — 100 Th. dieses Gemisches werden mit 60 Th. Kalihydrat und 400 Th. Wasser längere Zeit bis zur völligen Verseifung digerirt, wobei sich die genannten Säuren mit dem Kali vereinigen, dann mit Wein- oder Phosphor-Säure übersättigt und sehr gelinde erwärmt, wobei sich die fixeren Säuren nebst dem Aethal als ein Oel erheben, welches nach dem Erkalten abgehoben und mit Wasser von der anhängenden sauren Flüssigkeit befreit wird.

I. Das Gemisch aus fixeren Säuren und Aethal wird mit Barytwasser digerirt, bis die darin enthaltenen fixeren Säuren mit Baryt gesättigt sind, worauf man die Flüssigkeit abgiesst, die Masse trocknet und mit absolutem Weingeist oder Aether auskocht, und filtrirt.

1. Das Filtrat lässt beim Abdampfen das Aethal.

2. Die nicht in Weingeist oder Aether löslichen Barytsalze werden durch verdünnte Salzsäure zersetzt, und die hierdurch abgeschiedene Talg-, Margarin- und Oel-Säure (und Aethalsäure) werden in Kali gelöst, worauf man abdampft, durch kalten absoluten Weingeist das meiste ölsaure Kali auszieht u. s. w. (Das weitere, die Scheidung dieser Säuren Betreffende s. bei diesen.)

II. Die von den fixeren Säuren getrennte und mit dem Waschwasser derselben gemischte Flüssigkeit, die flüchtigen Säuren, Glycerin und wein- oder phosphor-saures Kali haltend, wird destillirt.

1. Das Destillat, mit Barytwasser gesättigt und abgedampft, lässt baldrian, butter-, caprin-, capron- und hircin-sauren Baryt, welche Salze vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser und Krystallisirbarkeit zu scheiden sind (s. diese Säuren).

2. Der Rückstand der Destillation, in einer Schale zur Trockne abgedampft, wird mit Weingeist von 0,800 spec. Gewicht behandelt, welcher das Kalisalz grösstentheils ungelöst lässt, und nach dem Filtriren und Abdampfen Glycerin liefert[1], das durch nochmaliges Auflösen in absolutem Weingeist und Filtriren von dem Rest des Kalisalzes befreit wird.

Die bei der Verseifung erhaltenen Producte betragen nach völligem Austrocknen 3 bis 5 Proc. mehr, als das Fett, aus welchem sie entstanden sind. Selbst wenn man die dabei erzeugten Säuren in hypothetisch trocknem Zustande berechnet, so zeigt sich noch ein Ueberschuss im Gewicht. Man hat daher anzunehmen, dass bei der Verseifung eine gewisse Menge Wasser entweder als Ganzes, oder seinen Bestandtheilen nach zu den Bestandtheilen des Fettes tritt, um zur Bildung der Verseifungsproducte beizutragen.

Da die Süssfette nicht sauer reagiren und dennoch beim Einwirken der Alkalien und anderer Stoffe Säuren liefern, so kann man über ihre Zusammensetzung eine doppelte Ansicht hegen: 1. Ent-

weder sind sie unmittelbare Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; die mit so grosser Affinität gegen Säuren begabten Alkalien veranlassen durch prädisponirende Affinität diese Elemente, sich unter Aufnehmen von noch mehr Sauerstoff und Wasserstoff des Wassers einerseits in einem solchen Verhältnisse zu vereinigen, dass Säuren entstehen, während andrerseits gewisse Mengen der 3 Stoffe in einem Verhältnisse übrig bleiben, in welchem sie Glycerin erzeugen. — 2. Oder: Die Süssfette enthalten bereits gebildete Säuren und Glycerin, weniger einer gewissen Menge von Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Atomen. Sie sind den Estern vergleichbar, welche aus einem Alkohol und einer Säure weniger einer gewissen Menge HO bestehen. Dieser Ansicht gibt Chevreul (*Recherches* 442) mit Recht den Vorzug. Die Menge von Glycerin und fettiger Säure, welche die Süssfette liefern, ist nur bei wenigen ermittelt; aber Chevreul's und Lecanu's Versuche mit Talgfett machen es wahrscheinlich, dass dieses unter Aufnahme von 8 At. HO in 1 At. Glycerin und 2 At. der 2-basischen Talgsäure zerfällt. Hiernach ist der Analogie gemäss anzunehmen, dass wenn die fettige Säure eine 1-basische ist, auf 1 At. Glycerin 4 At. Säure kommen, und die Süssfette wären hiernach gepaarte Verbindungen von 1 At. Glycerin mit 2 At. einer 2-basischen oder mit 4 At. einer 1-basischen Säure, weniger 8 At. HO. — Es ist hierbei auffallend, dass während die Ester-Arten neutral sind, weil sie auf 1 At. neutraler Substanz bloss 1 At. 1-basische Säure halten, dagegen die gepaarten Säuren sauer, weil darin 2 At. Säure enthalten sind, Gerhardt's Gesetz (IV, 188 bis 189) entsprechend, die Glyceride einen neutralen Charakter besitzen, wiewohl sie 4 At. 1-basische Säure enthalten. Ob sich dieses aus der schwachsauren Natur der in den Fetten anzunehmenden Säuren und aus dem Umstande, dass bei ihnen eine noch einmal so grosse Atomzahl HO als eliminirt angenommen werden muss, genügend erklären lässt, bleibe dahin gestellt. Jedenfalls darf uns diese Schwierigkeit nicht bestimmen, in den Süssfetten mit Gerhardt nur 2 At. 1-basische oder 1 At. 2-basische Säure — 6HO anzunehmen; denn einestheils ist damit der neutrale Zustand doch nicht erklärt, da immer noch 2 At. Säure auf 1 At. neutralen Körper kommen; anderntheils widerspricht dieser Annahme das Verhältniss des Glycerins zur Seifensäure, wie dieses von Lecanu und Chevreul bei der Verseifung der Fette ermittelt worden ist.

100 Th. eines Talgfetts liefern 8 Th. für sich möglichst getrocknetes Glycerin und 96,86 Th. für sich möglichst getrocknete Talgsäure (eine andere Säure wird hierbei nicht erzeugt) Lecanu.

Hiermit stimmen die Verseifungsversuche von Chevreul grösstentheils überein, welcher jedoch nicht einfache Fettarten, sondern Gemische von Talgfett, Margarinfett und Oelfett untersuchte, denn auch sein Talgfett hielt noch gewisse Mengen der 2 andern Fette, eben so sein Margarinfett und sein Oelfett. Daher lieferte sein Talgfett bei der Verseifung keine reine Talgsäure, sondern ein Gemisch derselben mit weniger Margarin- und Oel-Säure, dessen Gefrierpunct um so tiefer unter dem der reinen Talgsäure (66 bis 70°) lag, je mehr Margarin- und Oel-Säure beigemischt waren.

100 Th. liefern	Glycerin	Seifensäuren	Summa	Gefrierpunct des Säuregemisches
Talgfett aus Hammeltalg	8,0	94,6	102,6	53°
— — Ochsentalg	9,8	95,1	104,9	52°
— — Schweineschmalz	9,0	94,65	103,65	52°
— — Gänseschmalz	8,2	94,4	102,6	48,5°
Margarinfett aus Butter	7,2	94,5	101,7	47,5°
Hammeltalg	8,0	95,0	104,5	52°
Schweineschmalz	8,82	95,9	105,72	43°
Menschenschmalz	9,66	96,18	105,84	31°
Oelfett aus Schweineschmalz	9,0	94,0	103,0	
— — Menschenschmalz	9,8	95,0	104,8	

Der wahre Ueberschuss ist etwas grösser, als der Versuch angibt, da bei der Darstellung der 2 Verseifungsproducte immer einiger Verlust statt findet. Auch wenn man sich die Säuren im Fette im hypothetisch trocknen Zustande denkt, so bleibt doch noch ein Ueberschuss von ungefähr 1 Procent; also tritt bei der Verseifung noch mehr HO hinzu, als nöthig ist, um die Seifensäure aus dem hyp. trocknen Zustande in den für sich trocknen überzuführen. Chevreul.

Folgende vergleichende Berechnungen machen es wahrscheinlich, dass das Talgfett eine Verbindung ist von 1 At. Glycerin mit 2 At. der 2-basischen Talgsäure ($C^{68}H^{67}O^7$) weniger 8 At. HO. Unter a ist die Berechnung nach dieser Voraussetzung angestellt; — unter b eben so, nur sind bloss 6HO abgezogen; — unter c eben so, aber es sind nur 4HO abgezogen; — unter d ist die Zusammensetzung des Talgfettes nach Gerhardt's Annahme (das Talgfett sei = 1 At. Glycerin + 2 At. 1-basischer Talgsäure, $C^{36}H^{38}O^4$, — 6HO) berechnet.

Nach a.			Nach b.			Nach c.			Nach d.		
C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O
136	134	14	136	134	14	136	134	14	76	76	8
6	8	6	6	8	6	6	8	6	6	8	6
142	142	20	142	142	20	142	142	20	82	84	14
	8	8		6	6		4	4		6	6
142	134	12	142	136	14	142	138	16	82	78	8

Hiernach berechnet sich die proretische Zusammensetzung des Talgfettes, wie folgt:

Nach a.			Nach b.			Nach c.			Nach d.		
142C	852	78,74	142C	852	77,46	142C	852	76,21	82C	492	77,60
134H	134	12,39	136H	136	12,36	138H	138	12,34	78H	78	12,30
12O	96	8,87	14O	112	10,18	16O	128	11,45	8O	64	10,00
Talgfett	1082	100,00		1100	100,00		1118	100,00		634	100,00

	Chevreul	Lecanu	Liebig u. Pelouze	
C	78,78	78,03	75,54	bis 76,60
H	11,77	12,39	12,39	12,29
O	9,45	9,58	12,07	11,11
Talgfett	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Atomgewicht der Talgsäure bei a, b und c (= $C^{68}H^{67}O^7$) ist = 531; bei d nach Gerhardt's Annahme ($C^{38}H^{38}O^4$) = 298; das Atomgewicht des Glycerins, $C^6H^8O^6$, ist = 92. Hiernach lässt sich berechnen, wie viel Talgsäure und Glycerin 100 Th. Talgfett bei der Verseifung liefern würden, wenn es nach a, b, c oder d zusammengesetzt angenommen wird. Bei a z. B. hätte man: 1082 : 2 . 531 = 100 : 98,15; und: 1082 : 92 = 100 : 8,5. Hiernach berechnen sich folgende Verhältnisse; die Angaben von Lecanu und Chevreul sind beigefügt:

	Nach a.	Nach b.	Nach c.	Nach d.	Lecanu	Chevreul, höchstens.
Talgsäure	98,15	96,55	94,90	94,01	96,86	95,1
Glycerin	8,50	8,36	8,23	14,51	8,00	9,8
Summa	106,65	104,91	103,13	108,52	104,86	104,9

Bei Vergleichung dieser Berechnungen mit den Ergebnissen des Versuchs erscheint GERHARDT's Ansicht d unzulässig, da nach dieser das Talgfett viel mehr Glycerin liefern müsste, als jemals erhalten wurde; die Ansicht c liefert zu wenig Talgsäure und eine unwahrscheinliche procentische Zusammensetzung des Talgfetts; so bleibt nur noch die Wahl zwischen a und b. Für die Ansicht b scheint allerdings zu sprechen, dass damit die von LECANU und CHEVREUL erhaltene Menge der Talgsäure mehr übereinstimmt; berücksichtigt man jedoch, dass bei diesem Versuche ein Verlust von Talgsäure kaum zu vermeiden ist, und man daher eher zu wenig, als zu viel erhalten sollte, und dass LECANU (welcher das reinste Talgfett prüfte), doch noch etwas mehr Talgsäure bekam, als dieses nach der Berechnung b möglich gewesen wäre, und vergleicht man CHEVREUL's Analysen des Talgfettes mit der nach a und nach b berechneten Zusammensetzung des Fettes, so wird man der Annahme a, dass 8HO ausgetreten sind, den Vorzug geben. Allerdings streiten hiergegen die vielfach von LIEBIG und PELOUZE (*Ann. Pharm.* 19, 264) wiederholten Analysen, nach welchen das Talgfett höchstens 76,6 Proc. C hält, wodurch Dieselben bestimmt wurden, das Talgfett als eine Verbindung von 2 At. Talgsäure (= $2C^{70}H^{69}O^{7}$) mit 1 At. Glycerin weniger 3HO zu betrachten, oder, was dasselbe ist, als eine Verbindung von 2 At. hypothetisch trockner Talgsäure (= $2C^{70}H^{67}O^{5}$) mit 1 At. hyp. trocknem Glycerin (= $C^{6}H^{7}O^{5}$) und mit 2 At. HO. Aber nach dieser Annahme würden 100 Th. Talgfett bloss 94,37 Th. Talgsäure und 7,96 Glycerin liefern. LIEBIG (*Chim. org.* 2, 193) bemerkt, dass das von Demselben mit PELOUZE analysirte Talgfett nicht ganz rein gewesen sei; die Analyse wurde nur mit Kupferoxyd vorgenommen. Es lässt sich hiernach der Wunsch nicht unterdrücken, die beiden ausgezeichneten Chemiker möchten ihre Analyse mit völlig reinem Talgfett wiederholen, wodurch vielleicht das einzige wichtige Bedenken, welches der Annahme a im Wege steht, beseitigt werden würde.

Um die vergleichende Prüfung so weit auszudehnen als möglich, sind auch die übrigen genauer untersuchten Fette ganz auf die nämliche Weise nach Ansicht a und b, und bei der Palmitinsäure auch nach c berechnet, und die Resultate in Folgendem zusammengestellt. Da diese übrigen Fette 1-basische Säuren liefern, so wurden 4 At. Säure zu 1 At. Glycerin addirt und davon 8, 6 oder 4 At. HO abgezogen. Hierbei wurde folgende Zusammensetzung der Seifensäuren angenommen: Margarinsäure = $C^{34}H^{34}O^{4}$; — Oelsäure = $C^{36}H^{34}O^{4}$; — Leinölsäure = $C^{30}H^{24}O^{4}$; — Palmitinsäure = $C^{32}H^{32}O^{4}$; — Myristinsäure = $C^{28}H^{28}O^{4}$; — Pekurimsäure = $C^{24}H^{24}O^{4}$. — Es sind unter jede procentische Berechnung des Fettes die Mengen von Säure und Glycerin gesetzt, welche 100 Th. desselben bei der Verseifung liefern würden.

Margarinfett (8HO)			(6HO)		
142C	852	77,45	142C	852	76,21
136H	136	12,37	138H	138	12,34
14O	112	10,18	16O	128	11,45
	1100	100,00		1118	100,00
Margarinsäure	98,22			96,60	
Glycerin	8,36			8,23	

100 unreines Margarinfett aus Butter liefern 94,5 Säure und 7,2 Glycerin; 100 Menschenschmalz (Gemisch aus Margarinfett und Oelfett): 96,18 Säure und 9,66 Glycerin. CHEVREUL.

Oelfett (8HO)			(6HO)			Aus Menschenschmalz CHEVREUL
150C	900	78,40	150C	900	77,19	78,57
136H	136	11,84	138H	138	11,83	11,45
14O	112	9,76	16O	128	10,98	9,98
	1148	100,00		1166	100,00	100,00
Oelsäure	98,26				96,74	
Glycerin	8,01				7,86	

Trockenfett (8HO)			(6HO)			Leinöl (etwas Margarinfett haltend). Sacc
126C	756	78,42	126C	756	76,99	78,12
96H	96	9,96	98H	98	9,98	10,96
14O	112	11,62	16O	128	13,03	10,92
	964	100,00		982	100,00	100,00
Leinölsäure		97,93			96,13	
Glycerin		9,54			9,37	

Palmitin (8HO)			(6HO)			(4HO)			Palmitin Stenhouse	Japanisch Wachs Sthamer
134C	804	77,01	134C	804	75,71	134	804	74,45	76,67	73,95
128H	128	12,26	130H	130	12,24	132	132	12,22	12,18	11,85
14O	112	10,73	16O	160	12,05	18	144	13,33	11,15	14,20
	1044	100,00		1062	100,00		1080	100,00	100,00	100,00
Palmitinsäure		98,08			96,42			94,81		
Glycerin		8,81			8,66			8,52		

Sowohl das bei 48° schmelzende Palmitin als das bei 42° schmelzende Japanische Wachs zerfällt bei der Verseifung in Glycerin und Palmitinsäure. Ihr Unterschied scheint darin zu liegen, dass beim Palmitin 8HO in Abzug kommen und bei dem Japanischen Wachse bloss 4HO.

Myristin (8HO)			(6HO)			Playfair
118C	708	75,96	118C	708	74,53	75,43
112H	112	12,02	114H	114	12,00	12,26
14O	112	12,02	16O	128	13,47	12,31
	932	100,00		950	100,00	100,00
Myristinsäure		97,85			96,00	
Glycerin		9,87			9,69	

Pekurimfett (8HO)			(6HO)			Marsson	Sthamer
102C	612	74,63	102C	612	73,03	73,88	74,01
96H	96	11,71	98H	98	11,69	11,65	11,36
14O	112	13,66	16O	128	15,28	14,47	14,63
	820	100,00		838	100,00	100,00	100,00
Pekurimsäure		97,56		95,47			
Glycerin		11,22		10,98			

Bei der Vergleichung der Analysen dieser Fette mit ihrer berechneten Zusammensetzung wird es immer wahrscheinlicher, dass bei den meisten 8HO ausgetreten sind, aber beim Japanischen Wachs 4HO, also gerade die Hälfte.

(Chevreul's Berechnung über das Verhältniss, in welchem die Zusammensetzung der Fette zu der ihrer Verseifungsproducte steht, s. in dessen *Recherches* 322; — Fechner's Berechnung: *Kastn. Arch.* 12, 336; — Gusserow's: *Kastn. Arch.* 19, 69 und 219.)

Nimmt man weiter an, was jedoch nur als Fiction zu betrachten ist, es seien in diesen Fetten 4HO dem Glycerin und 4HO den 4 At. Säure entzogen, so liesse sich die Formel des Margarinfettes z. B. schreiben: $C^6H^4O^2,4C^{34}H^{33}O^3$. Dieser Glycerin-Rest $C^6H^4O^2$ hätte die Zusammensetzung des Acroleins, welches man auch bei der trocknen Destillation der Süssfette zu erhalten pflegt; aber so wenig, wie z. B. im Oxal-Vinester, wiewohl man ihm die Formel $2C^4H^5O$, C^4O^6 ertheilt, Aether enthalten ist, eben so wenig hat man in einem Fette wirklich gebildetes Acrolein anzunehmen; es ist bloss seinen Bestandtheilen nach darin vorhanden, aber die Atome besitzen eine verschiedene Stellung. Hierfür spricht Redtenbacher's (*Ann. Pharm.* 47, 138) Bemerkung, dass während Acrolein durch Alkali sogleich in Harz umgewandelt wird, bei der Verseifung der Fette der Glycerinrest ohne Weiteres in Glycerin übergeht.

Für die gepaarte Natur der Süssfette sprechen noch folgende Erfahrungen:

1. Olivenöl mit 1/4 Th. Braunstein erhitzt, liefert unter Kohlensäureentwicklung eine Manganseife. Scheele (*Opusc.* 1, 261). Der überschüssige

Sauerstoff des Braunsteins zerstört hierbei den Glycerinrest, während sich das Manganoxydul mit der Margarinsäure und Oelsäure vereinigt. LIEBIG u. PELOUZE (*Ann. Pharm.* 19, 268). — Bleioxyd, mit einem Süssfett, ohne alles Wasser, bei 100 bis 110° digerirt, liefert ohne allen Gewichtsverlust eine Bleiseife, welche sehr wenig Glycerin, aber viel essigsaures Bleioxyd enthält; die Essigsäure ist vom zersetzten Glycerinrest abzuleiten. GUSSEROW (*Kastn. Arch.* 19, 69).

2. Leitet man durch eine erwärmte Lösung des Ricinusöls in absolutem Weingeist trocknes salzsaures Gas, schüttelt hierauf die Flüssigkeit mit Wasser und stellt das trübe Gemenge hin, so scheidet es sich in eine wässrige uud eine ölige Schichte. Erstere, im Wasserbade abgedampft, wobei die Salzsäure entweicht, lässt einen gelblichen Syrup, bei dessen Behandlung mit Aether Glycerin bleibt, während die ätherische Lösung beim Verdunsten ölige Tropfen lässt, die ein Gemisch von Vinestern der im Ricinusöl enthaltenen Säuren sind; also ist die gepaarte Verbindung der Seifensäuren mit Glycerin in die mit Aether übergegangen. ROCHLEDER (*Ann. Pharm.* 59, 260). [Was ist die ölige Schicht?]

3. Oelsaures Bleioxyd, mit dem Margarinfett aus Baumöl oder Gänseschmalz 24 St. unter öfterem Umrühren bei 100 bis 110° digerirt, wird viel consistenter, weil es sich in margarinsaures Bleioxyd verwandelt, und also das Margarinfett in Oelfett. Glycerin wird dabei nicht frei. GUSSEROW (*Kastn. Arch.* 19, 219).

Die Süssfette zerfallen in solche, welche bei der Verseifung eine flüchtige Säure liefern, und in solche, welche eine fixere Säure liefern.

In nachstehender Uebersicht ist der Name und die Zusammensetzung der Säuren, welche jedes Fett liefert, und zum Theil auch, so weit sie bekannt sind, der Schmelzpunct von Fett und Säure aufgeführt.

1. *Fette, welche eine flüchtigere Säure liefern.*

		C	H	O
Butterfett	Buttersäure	8	8	4
Baldrian- oder Delphin-Fett	Baldriansäure	10	10	4
Capronfett	Capronsäure	12	12	4
Caprylfett	Caprylsäure	16	16	4
Caprinfett	Caprinsäure	20	20	4
Hircinfett	Hircinsäure			
Sabadillfett	Sabadillsäure			
Crotonfett	Crotonsäure			
Ricinfett	Ricinsäure			

2. *Fette, welche eine fixere Säure liefern.*

	Schmelzp.		C	H	O	Schmelzp.
Pekurimfett	45°	Pekurimsäure	24	24	4	43°
Cocosfett	22	Cocostalgsäure	26	26	4	35
Myristinfett	31	Myristinsäure	28	28	4	49
Behenfett		Behensäure	30	30	4	43
Moringafett		Moringasäure	30	28	4	0
Trocken- oder Leinöl-Fett		Leinölsäure	30	24	4	
Palmitinfett	48	Palmitinsäure	32	32	4	60
Butterölfett		Butterölsäure				
Ricinölfett		Ricinölsäure				
Oelfett		Oelsäure	36	34	4	4
Elaidinfett	36	Elaidinsäure	36	34	4	44
Margarinfett	49	Margarinsäure	34	34	4	58
Talgfett	61	Talgsäure	68	67	7	70
Margaritinfett		Margaritinsäure				130°

Mehrere dieser Fette sind nicht für sich bekannt; man schliesst auf ihr Dasein bloss aus der Bildung ihrer fettigen Säuren bei Verseifung gewisser Fettgemische. — In der Regel liegt der Schmelzpunct eines Fettes etwas niedriger, als der seiner Säure.

Zersetzungen der Süssfette, welche eine flüchtige Seifensäure liefern.

Da man diese Fette bis jetzt nicht in reinem Zustande kennt, sondern mit wenigstens der gleichen Menge von Oelfett gemischt, so genüge Folgendes: Sie sind viel geneigter zur Zersetzung in ihre constituirenden Stoffe, als die Fette mit fixeren Säuren. Schon an der Luft entwickelt sich aus ihnen allmälig die flüchtige Säure, wodurch sie deren Geruch und lackmusröthende Wirkung erhalten; dasselbe erfolgt schneller beim Kochen mit Wasser oder wässrigem Weingeist. Vitriolöl, indem es das Glycerin dieser Fette bindet, macht ebenfalls deren flüchtige Säure frei. Diese Fette scheinen sich auch leichter zu verseifen, als die übrigen Fette.

Zersetzungen der Süssfette, welche eine fixere Seifensäure liefern.

Trockne Destillation. Die Fette fangen ungefähr bei 300° zu kochen an, verdampfen aber dabei fast nur in zersetzter Gestalt, wobei der Siedpunct des Rückstandes immer höher steigt. Es kann also von einem eigentlichen Siedpunct nicht die Rede sein. Bei der Destillation entwickelt sich anfangs Kohlenwasserstoffgas, ölerzeugendes Gas, Kohlenoxydgas und wenig kohlensaures Gas, und man erhält ein Destillat, dessen Natur sich im Verlaufe der Destillation verändert. Im anfänglich erhaltenen Destillat findet sich: 1. Ein Theil derselben Säure, welche das Fett auch bei der Verseifung liefert, oder eine ähnliche. So liefert das Talgfett, statt der Talgsäure, Margarinsäure, und das Oelfett neben der Oelsäure auch Fettsäure. — 2. Das dem Destillate den höchst widrigen scharfen Geruch ertheilende Acrolein, $C^6H^4O^2$, und Acrylsäure, $C^6H^4O^4$, offenbar durch Zersetzung des Glycerins, $C^6H^8O^6$, gebildet. — 3. Wenig Essigsäure, die nach REDTENBACHER's Vermuthung erst aus der Acrylsäure durch Einwirkung von Wasser erzeugt wird. — 4. Oelige Aldide, wie Kreosot und Oenanthol. — 5. Mehrere Kohlenwasserstoffe, welche meistens C und H nach gleichen Atomen zu enthalten scheinen, theils ölige, wie Eupion, Oleen und Elaen, theils starre, wie Paraffin. — Mit fortschreitender Erhitzung nehmen die sauren Destillationsproducte ab, und die brenzlichen Oele zu, so dass das Destillat zuletzt nicht mehr Lackmus röthet und wässriges Kali den Destillaten nichts mehr entzieht. — Der Rückstand in der Retorte verdickt sich immer mehr, bläht sich auf, verkohlt sich und entwickelt bei anfangendem Glühen der Retorte gelbe Dämpfe, die sich als Chrysen oder eine verwandte Materie sublimiren. Es bleiben nur 1 bis 4 Proc. Kohle. — Indem ein Theil des im Fette enthaltenen Säurerestes dem andern die zum Auftreten als gewöhnliche Säure nöthige Menge H und O entzieht und als solche vorzugsweise zuerst als eine beim Erkalten meistens erstarrende ölige Flüssigkeit übergeht, folgt hierauf der andere Theil des Säurerestes, welcher HO abgegeben hat, als ein flüssigbleibendes Gemisch von verschiedenen Hydrocarbonen. — Wenn man Fett destillirt, welches mit viel Thon oder Ziegelmehl gemengt ist, wodurch die Verflüchtigung der zuerst entstehenden Producte mechanisch auf-

gehalten wird, so werden diese durch die sie erreichende stärkere Hitze wieder zersetzt, und man erhält weniger Seifensäure und mehr brenzliches Oel und Gas.

Zersetzung durch Glühhitze. Lässt man ein Fett tropfenweise durch eine schwachglühende eiserne Röhre hindurchgehen, wobei eine stärkere Hitze auf dasselbe einwirken muss, als bei der Destillation, so liefert es nur wenig tropfbare Zersetzungsproducte, sondern löst sich grösstentheils in ein Gasgemenge, das *Oelgas*, auf, welches von allen zur Beleuchtung dienenden Gasen am meisten Licht beim Verbrennen entwickelt. Es ist ein Gemenge von Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Sumpfgas, ölerzeugendem Gas und den Dämpfen von 2 brenzlichen Oelen (wohl C^8H^8 und $C^{16}H^{16}$) und von Benzin, $C^{12}H^6$. — Hierbei scheint der Sauerstoff der Fette fast ganz in Kohlenoxyd überzugehen.

Langsame Verbrennung. Bloss die bei Mittelwärme flüssigen Fette nehmen schon bei dieser Temperatur Sauerstoff aus der Luft auf, und zeigen dabei die Erscheinungen der *Verdickung*, des *Ranzigwerdens* und der *Selbstentzündung*. — Talgartige Fette in reinem Zustand scheinen sich an der Luft nicht zu verändern; aber wenn sie, wie gewöhnlich, ölige Fette beigemischt halten, zeigen sie ähnliche Veränderungen. Wahrscheinlich würden auch die reinen talgartigen Fette, bei ihrem Schmelzpunct längere Zeit der Luft dargeboten, ähnliche Veränderungen zeigen.

Fette Oele mit Sauerstoffgas eingeschlossen, verschlucken dieses in den ersten 4 bis 6 Monaten sehr sparsam, hierauf sehr reichlich, bis die Absorption in 4 Jahren zum Theil wegen mangelnden Sauerstoffgases aufhört; hierbei entwickeln sie kohlensaures Gas und kohlenhaltiges Wasserstoffgas [oder wohl ein Gemenge von Wasserstoffgas mit kleineren Mengen von Sumpfgas und Kohlenoxydgas]. In 4 Jahren hat hierbei 1 Maass der trocknenden Oele (Trockenfett) gegen 160 Maass Sauerstoffgas absorbirt und gegen 24 Maass kohlensaures Gas und 7 Maass kohlenhaltiges Wasserstoffgas ausgestossen, und 1 Maass der schmierigen Oele (Oelfett), 120 Maass Sauerstoffgas absorbirt und 25 Maass kohlensaures Gas nebst 6 Maass kohlenhaltendem Wasserstoffgas entwickelt. SAUSSURE (*Pogg.* 25, 364).

Mit der Absorption von Sauerstoffgas ist zwar die Verdickung, aber nicht das Ranzigwerden der fetten Oele wesentlich verknüpft: Letzteres scheint beim Einwirken der Luft auf grössere Massen der Oele vorzüglich dann einzutreten, wenn sie mit thierischem Zellgewebe, Emulsin, Kleber und andern Proteinstoffen verunreinigt sind, welche an der Luft in Fäulniss übergehen und als Fermente die ranzige Verderbniss der Oele einleiten. Daher halten sich die Oele, wenn man nach der APPERT'schen Weise damit fast ganz gefüllte und noch während des Erhitzens fest zu verschliessende Flaschen in Wasser stellt, welches einige Stunden bis zum Kochen erhitzt wird. Die Oele werden langsamer im Dunklen ranzig, als im Lichte, besonders im Sonnenlichte; vgl. SAYE (*Bull. Pharm.* 5, 20). Sie werden hierbei dickflüssiger, fast terpenthinartig, und erhalten durch Bildung eines neutralen riechenden Princips und einer oder mehrerer flüchtigen Säuren, so wie durch Auftreten derselben Säure, welche sie bei der Verseifung liefern, einen widrigen Geruch und Geschmack, und die Eigenschaft, Lackmus zu röthen.

Schweineschmalz, an den Wandungen eines mit Sauerstoffgas gefüllten Gefässes vertheilt, und 3 Jahre, bei abgehaltenem Sonnenlicht, sich selbst überlassen, hat das meiste Sauerstoffgas absorbirt, und kein oder sehr wenig kohlensaures Gas erzeugt, erscheint weiss, und riecht stark ranzig, gewürzhaft

und sauer. Wäscht man es wiederholt mit Wasser, destillirt dieses, sättigt das ranzig riechende saure Destillat mit Barytwasser, und destillirt wieder, so ist dieses zweite Destillat nicht sauer, riecht aber ranzig, und nach längerem Aufbewahren nach Rocqueforter Käs. Das erhaltene Barytsalz hält eine der Capronsäure ähnliche und vielleicht noch eine andere Säure; im wässrigen Rückstand der ersten Destillation schwimmen pomeranzengelbe Tropfen von Oelsäure, durch pomeranzengelben Farbstoff gefärbt; ausserdem ist er gelb, schmeckt sauer und bitter, und hält eine fixe, in Wasser lösliche Säure, gelben Farbstoff und vielleicht eine nicht saure organische Substanz. Das so mit Wasser gewaschene ranzige Schweineschmalz mit Weingeist von 0,82 spec. Gewicht gekocht, dann erkältet, und dann erst aufs Filter gegeben, lässt auf diesem Talgfett mit etwas Oelfett; das Filtrat gibt beim Abdampfen einen sehr sauren öligen Rückstand, welchem kochendes Wasser pomeranzengelben Farbstoff entzieht, worauf er beim Kochen mit Bittererde und Wasser, nach Entfernung des Wassers an kochenden Weingeist etwas nicht saures Fett abtritt, während öl-, margarin- und wahrscheinlich auch talg-saure Bittererde zurückbleibt. Also hat sich beim Ranzigwerden des Schweineschmalzes erzeugt: flüchtige, nicht saure, ranzig riechende Materie, der Materie ähnlich, die bei der trocknen Destillation der Fette entsteht [Acrolein], eine der Capronsäure ähnliche und vielleicht noch eine andere flüchtige Säure, welche ebenfalls zum ranzigen Geruch beitragen, Oelsäure, Margarinsäure, vielleicht auch Talgsäure, ferner pomeranzengelber Farbstoff und eine nicht saure, nicht flüchtige, in Wasser lösliche Materie. Chevreul (*Recherches* 453).

Der ranzige Geruch und Geschmack verdorbener Fette wird gehoben theils bloss durch Erwärmen mit gleich viel Wasser, theils durch Kochen damit unter Zusatz von Bittererde, bis die Flüssigkeit nicht mehr Lackmus röthet, Coliren durch Leinen und Waschen mit Wasser, Köhnke (*N. Br. Arch.* 39, 296); theils mittelst Durcharbeitens mit verdünntem Chlorkali, Charlot (*J. Pharm.* 17, 357) oder verdünntem Chlorkalk, Bonastre und Labarraque (*J. Pharm.* 17, 359) und nachheriges Waschen mit Wasser.

Sind die Oele in dünnen Schichten der Luft dargeboten, so trocknet das trocknende fette Oel zu einer elastischen harzartigen Substanz aus, während das schmierige fette Oel sich zu einer steifen schmierigen Masse verdickt.

Sind porose Körper mit dem fetten Oel durchdrungen, so dass das Oel der Luft eine sehr grosse Oberfläche darbietet, so erfolgt die Aufnahme des Sauerstoffs rascher, die damit verknüpfte Wärmeentwicklung beschleunigt diesen Process, und indem hierdurch wieder mehr Wärme entwickelt und wiederum die Oxydation beschleunigt wird, steigert sich die Temperatur bei grösseren Massen endlich bis zur feurigen Entzündung.

Diese Selbstentzündung der fetten Oele, welche öfters Feuersbrünste veranlasst, zeigt sich häufiger bei den trocknenden, als bei den schmierigen. Sie tritt in einigen Stunden bis 4 Wochen ein, wenn grössere Mengen von Kienruss, Hede, Leinwand, Papier, Baumwolle, Baumwollenzeug, Wolle, Wollenzeug, Seidenzeug, Schiffstauen, Holzasche, Ocher u. s. w. schwach mit Oel getränkt und auf eine Art zusammengepackt sind, dass mässiger Luftzutritt statt findet, sofern ein stärkerer Luftwechsel erkältend wirken würde. vgl. Sommer (*Gilb.* 63, 426); Hagen (*Gilb.* 63, 439); Bizio (*Brugn. Giorn.* 13, 184); (*Mag. Pharm.* 7, 155); (*Scher. Ann.* 3, 419). Kastner (*Kastn. Arch.* 5, 208); Mease (*Sill. amer. J.* 33, 147 und 199); Ritz (*N. Br. Arch.* 39, 264). Mancher Ocher entzündet sich schon während des Zusammenreibens mit fettem Oel. Mease. — Ein Gemenge von Mennige und Leinöl, einige Jahre aufbewahrt, entzündete sich bei dem hierauf vorgenommenen Pulvern (*Phil. Mag. J.* 11, 324). — Auch der, bei der Darstellung der *Olea cocta* bleibende, Kräuterrückstand zeigt oft die Selbstentzündung. (*Mag. Pharm.* 7, 158); Boissenot (*N. J. Pharm.* 8, 133; 10, 191); Boulogne (*J. Chim. med.* 22, 672). — Das vom Lampendocht Abgeputzte, in einer offenen hölzernen Büchse

aufbewahrt, entzündete sich. THENARD (*Compt. rend.* 23, 840). — Macht man in ein grosses Stück von *Magnesia alba* eine runde Oeffnung, und schmiert diese mit gekochtem, noch warmem Leinöl aus, so dass die Wandungen $^1/_4$ Linie dick getränkt sind, so zeigt sich in der Oeffnung nach 1 Stunde starker Leinölgeruch und starke Hitze; hierauf starker Rauch und nach $1^1/_2$ St. heftiges Glühen der Wandungen, welches dauert, bis alles Oel verbrannt ist. PFLUGFELDER (*Repert.* 56, 97).

Rasche Verbrennung. Die Fette bedürfen wegen ihres höheren Siedpunctes zur Entflammung einer stärkeren Hitze, als die meisten flüchtigen Oele, und verbrennen mit einer sehr leuchtenden weissen Flamme, welche nur dann Russ absetzt, wenn der Luftzutritt unvollständig ist. — Der Docht nützt, sofern sich dem in ihm aufsteigenden Fette leicht die zur Entzündung nöthige Hitze ertheilen lässt. Wegen der Flamme eines Kerzenlichtes vgl. (I, 486). Bei der ARGAND'schen Lampe ist der Luftzug verstärkt, der Fettdampf braucht nicht so hoch aufzusteigen, um die zur Verbrennung nöthige Menge Sauerstoff zu erhalten, die Flamme ist daher kürzer, aber concentrirter, und die in ein stärkeres Weissglühen versetzten Russtheilchen leuchten daher lebhafter. Aber fast bloss das Licht, welches sich an der äussern Seite des aufsteigenden Fettdampfcylinders entwickelt, kann sich im zu erleuchtenden Raume verbreiten; vom im Innern desselben erzeugten geht viel verloren. Wenn daher durch passende Construction, wie bei der *sogenannten* Gaslampe von BENKLER bewirkt wird, dass der innere Luftstrom schwach ist (nur hinreichend stark, um das Schwalken zu verhüten), dagegen der äussere stark, also der meiste Fettdampf an der äussern Seite verbrennt, so kann dieselbe Menge Fett eine grössere Menge Licht spenden.

Dass das Fett noch unter seinem Verbrennungspuncte eine langsame Verbrennung zeigt, ergibt sich aus Folgendem: Bringt man fettes Oel oder Wachs auf ein, noch lange nicht rothglühendes, Metallstück, so entsteht langsames Verbrennen mit besonderem Geruch und im Dunkeln zu bemerkenden Leuchten; eben so, wenn man ein mit Talg gut getränktes Licht ausbläst, so dass der Docht nicht glüht. CHARLES u. WILLIAMS (*Phil. Ann.* 6, 44). — vgl. auch DESSAIGNES und WILLIAMS (I, 191 unten bis 192). — Talg in einem Löffel bis zum Entflammen erhitzt, dann ausgeblasen und in Sauerstoffgas getaucht, entflammt sich von Neuem. GRAHAM (*Lehrb.*).

Chlor, *Brom* und *Iod* zersetzen das Fett durch Bildung von, noch wenig untersuchten, Substitutionsproducten.

Rauchende Salpetersäure entflammt das trocknende fette Oel; ihr Gemisch mit Vitriolöl entflammt auch das Oelfett; aber auf die talgartigen Fette wirkt die rauchende Salpetersäure nur langsam zersetzend. — Bei längerem Erhitzen der Fette mit verdünnter Salpetersäure treten dieselben Zersetzungsproducte auf, welche die Salpetersäure auch mit einem Gemisch von Glycerin und der Seifensäure des Fettes liefern würde. So entstehen aus dem Glycerin Oxalsäure und vielleicht auch Essigsäure, und die Seifensäure geht durch fortschreitende Oxydation erst in eine harzähnliche Masse, dann in verschiedene andere Säuren über, wie Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure und andere, die je nach der Natur der ursprünglichen Säure abweichen. — Wirkt schwache Salpetersäure kürzere Zeit ein, so wirkt sie fast nur auf den Glycerinrest zerstörend, und setzt die, bisweilen etwas veränderte, Seifensäure des Fettes in Freiheit.

Vitriolöl bräunt und schwärzt in der Hitze die Fette unter Entwicklung von schwefliger und zum Theil auch von Ameisensäure, und gibt eine harzähnliche, eine gerbstoffartige und eine kohlige Materie, welche immer Schwefelsäure zu enthalten scheinen. — Bei sehr ge-

lindem Erhitzen mit der doppelten Menge Fett bildet das Vitriolöl mit dessen Glycerinrest Glycerinschwefelsäure, welche von Wasser aufgenommen wird, während die Seifensäure des Fettes zurückbleibt.

Verbindungen der Süssfette. — Alle Süssfette sind in Wasser völlig unauflöslich. — A. Das Fett absorbirt in flüssigem Zustande verschiedene Gasarten. — B. Es löst in flüssigem Zustande Phosphor, und erhält dadurch die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten. — C. Es löst in flüssigem Zustande Schwefel. — Es ist in Schwefelkohlenstoff löslich. — D. Es lässt sich mit Selen zusammenschmelzen. — E. Es löst in flüssigem Zustande Iod, welches dann allmälig zersetzend wirkt. — F. Es mischt sich mit Chlorphosphor und Chlorschwefel. — Es löst sich nicht in wässrigem Ammoniak, gibt aber damit in flüssigem Zustande ein breiartiges weisses, sich langsam scheidendes, Gemenge, *Liniment.* — G. Es löst in flüssigem Zustande einige oxydirte Metalle auf, wie arsenige Säure, Arsensäure, Bleioxyd, Kupferoxyd, vielleicht schon unter einiger Zersetzung; auch lässt sich manches Fett mit Chlorarsen mischen. — H. Es ist mit mehreren organischen Säuren mischbar, vorzüglich mit den sauerstoffärmeren, wie Talgsäure, Oelsäure, Korksäure, Camphersäure und Benzoesäure, doch nimmt es auch etwas Oxalsäure auf. — I. Die meisten Fette lösen sich nur sparsam in Weingeist, Holzgeist und Aceton, in Weingeist nach Saussure um so reichlicher, je mehr sie Sauerstoff enthalten, und daher auch, je mehr sich ein fettes Oel an der Luft oxydirt hat. Aether löst die meisten Fette reichlicher, und mit den flüchtigen Oelen sind sie besonders leicht mischbar. Auch lösen die Fette die Campherarten, und die meisten Harze, harzigen Farbstoffe und Alkaloide. Auch mischen sich die Süssfette mit den übrigen zu den Fetten überhaupt gezählten Körpern, so wie unter einander.

Verbindungen, 2 At. Kohlenstoff haltend.

Forme-Reihe oder Palen-Reihe.

A. Stammreihe.

Stammkern. Forme oder Palen. C^2H^2.

Methylen, Methylengas, Methylène. (*Methylène* von μέθυ *Wein* und ὕλη *Holz.*) vgl. S. 218, oben. — Von Dumas u. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* 58, 28) 1835 dargestellt, aber noch nicht genau bekannt. — Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 71, 427) bezweifelt die Existenz des Methylens, da es bei der Behandlung von Holzäther, C^2H^3O, oder von Holzgeist, $C^2H^4O^2$, mit überschüssigem Vitriolöl nicht erhalten werde.

Man leitet den gasförmigen Chlor-Formafer, C^2H^2,HCl, im trocknen Zustande durch eine kirschroth glühende Porcellanröhre und befreit das erhaltene Gas durch Schütteln mit viel Wasser von dem erzeugten salzsauren Gas und dem unzersetzt gebliebenen Chlor-Formafer, bis es ohne Salzsäurebildung verbrennt. — Da sich in der Röhre etwas Kohle absetzt, so ist das erhaltene Gas nicht ganz rein.

Farbloses Gas, ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

				Maass	Dichte
2 C	12	85,71	C-Dampf	2	0,8320
2 H	2	14,29	H-Gas	2	0,1386
C^2H^2	14	100,00	Forme-Gas	2	0,9706
				1	0,4853

Das Gas, an der Luft entzündet, brennt mit gelber Flamme; 2 Maasse desselben, mit überschüssigem Sauerstoffgas in der Verpuffungsröhre entflammt, verzehren 3 Maass Sauerstoffgas und erzeugen 2 Maass kohlensaures. Die 2 Maass C-Dampf bilden mit 2 M. O-Gas 2 M. CO^2-Gas; die 2 M. H-Gas bilden mit 1 M. O-Gas Wasser. — Chlor wirkt im Schatten nicht ein, vereinigt sich aber damit im Sonnenlichte. Dumas u. Peligot.

Sumpfgas. $C^2H^4 = C^2H^2,H^2$.

Volta. Ueber die entzündbare Luft der Sümpfe, übers. v. Köstlin. Strassburg 1778.

Cruikshank. *Nichols. J.* 5, 1; auch *Scher. J.* 7, 371; auch *Gilb.* 9, 103.

Deiman, Päts van Troostwyk, Lauwerenburgh u. Vrolik. *Gilb.* 2, 201; auch *Crell Ann.* 1795, 2, 195 u. 310. — Berthollet. *Mém. de l'Academie des Sc.* 1785. — *Mém. de l'Institut* 4, 269; auch *Scher. J.* 10, 575. — *Mém. d'Arcueil* 2, 68 u. 484; auch *Gilb.* 34, 390.

Th. Saussure. Das aus Weingeist und Aether in der Glühhitze erhaltene Gas. *J. Phys.* 64; auch *Gilb.* 29, 287.

W. Henry. Gas durch trockne Destillation erhalten. *Nicholson J.* 1805; auch *Gilb.* 22, 58. — Elektrisiren von Gas aus Steinkohle. *Phil. Transact.* 1808 u. 1809; Ausz. *Gilb.* 36, 298. — *Phil. Transact.* 1821, 136; auch *N. Tr.* 6, 2, 225.
Th. Thomson. Gas von der trocknen Destillation des Torfes. *Nicholson J.* 1807; auch *Gilb.* 34, 417.
Berzelius. *Gilb.* 37, 466.
Dalton. Dessen System 2, 255.
Brande. Steinkohlengas. *Phil. Transact.* 1820, 11; auch *Ann. Chim. Phys.* 16, 66; Ausz. *N. Tr.* 6, 2, 218.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 73, 92; auch *Ann. Pharm.* 33, 187; auch *J. pr. Chem.* 19, 310.
G. Bischof. Grubengas. *N. Ed. Phil. J.* 28, 183; 29, 309.
Graham. Grubengas. *Phil. Mag. J.* 28, 437.

Schwere inflammable Luft, schwere brennbare Luft, Kohlenwasserstoffgas, gekohltes Wasserstoffgas, Sumpfluft, Grubengas, Gas des marais, Gas hydrogène carburé, Gas hydrogène protocarboné, [Leforme]. — Von Volta zuerst 1778 in Gestalt der Sumpfluft untersucht, ausserdem von Priestley, Cruikshank, Dalton, W. Henry u. A.

Vorkommen. 1. Im Schlamme der Sümpfe, als *Sumpfluft.* Es bildet sich darin durch Fäulniss organischer Stoffe, wie der Holzfaser, und steigt beim Umrühren des Schlammes mit viel kohlensaurem und wenig Stickgas gemengt, empor. Kohlenoxydgas findet sich nie darin. W. Henry.

2. In Kohlenbergwerken, als *Grubengas, Pitgas,* sich mit der Luft der Bergwerksräume zu einem Knallgas mengend, welches bei Annäherung einer Lampe, falls sie nicht mit dem Davy'schen Drathgeflecht umgeben ist (I, 490), furchtbare Explosionen veranlasst. *Feurige Schwaden, Schlagende Wetter, Feu terrou ou grisou, Firedamp.* In diesen Bergwerken scheint das Gas nicht sowohl durch Einwirkung stärkerer Hitze auf die Steinkohlen zu entstehen, da es sich frei von Kohlenoxyd- und meistens auch von ölerzeugendem Gas zeigt, als vielmehr durch eine durch Gegenwart von Wasser bewirkte Zersetzung der Steinkohle. Nach W. Henry entsteht es bei folgender Zersetzung des Wassers durch Kohle: $4C + 4HO = 2CO^2 + C^2H^4$. — Das Grubengas hält meistens kein anderes brennbares Gas beigemengt, dagegen Luft, mit bisweilen vorherrschendem Stickgas, und bisweilen auch kohlensaures Gas. — Nach Turner (*Phil. Mag. J.* 14, 1) finden sich in den Kohlenbergwerken von New-Castle folgende Gemenge:

	Spec. Gew.	Sumpfgas	Luft	Uebersch. Stickgas	kohlens. Gas
Bentham Coal Seam	0,6024	91	9		
Yard Coal Seam	0,6000	93	7		
High Main Seam	0,6196	85	8	7	
Low Main Seam	0,8228	37	46,5	16,5	
Hutton Seam	0,9660	7	82	11	
Adelaide Pit Hutton Seam	0,8660	28	67,5	4,5	
Eppleton Jone Pit Hutton S.	0,7470	50	6	44	
Blosson Pit Hutton Seam	0,7800	50	23	27	
Bensham Coal Seam	0,6391	81,5	18,5		
Jarrow Colliery Seam	0,6200	89	11		
Bentham Seam	0,7278	68	28,7		3,3

Graham (*Phil. Mag. J.* 28, 437) fand Folgendes:

	Spec. Gew.	Sumpfg.	Stickg.	Sauerstoffg.
Five Quarter Seam, Gateshead Colliery	0,5802	94,2	4,5	1,3
Bensham Seam, Hebburn Colliery	0,6327			0,6
Killingworth Colliery	0,6306	82,5	16,5	1,0

Diese 3 Gase sind völlig frei von ölbildendem, Wasserstoff-, Kohlenoxyd- und kohlensaurem Gas. Denn: 100 Maass mit 100 Maass Chlorgas im Dunkeln 18 Stunden hingestellt, dann mit Kalilauge gewaschen, nehmen zwar

um 5 Maass ab; aber das aus essigsauren Salzen erzeugte reine Sumpfgas verliert bei dieser Behandlung eben so viel. Phosphor brennt nicht in einem Gasgemenge, welches nur $^1/_{400}$ ölbildendes Gas, oder den Dampf eines andern Hydrocarbons enthält; aber in obigen 3 Grubengasen leuchtet er lebhaft fort, also halten dieselben nichts von diesen Hydrocarbonen. — Platinschwarz ändert nicht das Volum der 3 Gase in 24 Stunden, und erzeugt weder Wasser noch Kohlensäure; fügt man aber zu ihm 1 Proc. Wasserstoffgas, so fängt die Verdichtung desselben schon in 3 Minuten an; und bei 1 Proc. Kohlenoxydgas, welches man hinzusetzt, trübt das Gas schon in $^1/_2$ Stunde das Kalkwasser. Auch bedeckt sich Kalium, im Grubengas geschmolzen, nicht mit der grünen schmelzbaren Substanz, welche das Kohlenoxyd damit erzeugt, sondern bewirkt bloss dieselbe geringe Ausdehnung, wie sie auch mit Sumpfgas aus essigsauren Salzen statt findet, und welche von Ausscheidung von Wasserstoffgas herzurühren scheint. Graham.

Das sich im Saarbrückischen aus der ältesten Kohlenformation entwickelnde Grubengas, aus Spalten hervordringend, hält nach Bischof weder Sauerstoffgas noch Kohlenoxydgas, noch den Dampf öliger Hydrocarbone, welche durch Vitriolöl verdichtbar wären, aber kleine Mengen von ölbildendem Gas, und zwar:

	Spec. Gew.	Sumpfgas	ölbildendes Gas	Stickgas	kohlens. Gas
Wellesweiler Stollen	0,5742	87,43	6,05	2,22	4,30
Gerhards Stollen	0,6513	79,84	1,90	14,36	3,90

Für die Gegenwart von ölbildendem Gas sprechen zwar Bischofs Versuche mit Chlor und Sauerstoffgas, aber nicht die mit Kupferoxyd. Auch nach Bischof ist das Grubengas nicht durch Feuer, sondern durch Fäulniss erzeugt, und das darin erhaltene Stickgas rührt nicht von der Luft, sondern von der verfaulten Stickstoff-haltigen Materie her. — Aus dem Bohrloche eines artesischen Brunnens bei Liekwege im Schaumburgschen, in die neue Kohlenformation des Lias getrieben, entwickelt sich, wahrscheinlich aus dem sehr kohligen Schieferthon, ein mit bläulicher, an der Spitze gelber Flamme verbrennendes Gas, welches nach der Entziehung der Kohlensäure 79,10 Proc. Sumpfgas, 16,11 ölerzeugendes Gas und 4,79 unverbrennliches Gas, wohl Stickgas, aber weder Kohlenoxydgas noch, durch Vitriolöl verdichtbare, Dämpfe hält. Bischof.

3. Auch an mehr oder weniger von Kohlenflözen entfernten Orten strömt Sumpfgas aus der Erde. Aus den thonigen Uferwänden eines Baches bei Bedlay, 7 engl. Meilen von Glasgow und wenigstens 3 vom Steinkohlengebirge entfernt, entwickelt sich ein Gemenge von 87,5 Maass Sumpfgas und 12,5 Luft, welches, entzündet, 5 Wochen lang mit gelber Flamme zu brennen fortfährt; das meiste Gas entwickelt sich im Bache selbst, mit der grössten Gewalt. Th. Thomson (*N. Edinb. phil. J.* 1, 67). — Das Gas, welches das *heilige Feuer von Baku* unterhält, ist Sumpfgas, dem 6 Proc. Stickgas und 1 bis 5 Proc. kohlensaures Gas beigemengt sind, so wie auch Steinöldampf, daher das Gas bei der Analyse mittelst in einer Röhre glühenden Kupferoxyds zu viel Kohlenstoff liefert (77,5 C und 22,5 H). Hess (*J. pr. Chem.* 13, 514).

Bildung. 1. Bei der Fäulniss gewisser organischer Stoffe.

2. Bei ihrer trocknen Destillation oder bei dem Durchleiten ihrer Dämpfe durch eine glühende Röhre. — Holz, Torf, Steinkohle, Harz, Fett, Weingeist, Aether, Campher. Das hierbei erhaltene Gas ist ein nach sehr wechselnden Verhältnissen zusammengesetztes Gemenge von Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, Sumpf- und ölerzeugendem Gase, so wie von den Dämpfen brenzlicher Oele und Campherarten. — Solche Gasgemenge sahen Saussure (*Gilb.* 29, 287), Berthollet (*Gilb.* 34, 390), Thomson (*Gilb.* 34, 417) und Murray (in s. *System of Chim.*) für eigenthümliche einfache Gase an, welche sie mit dem gemeinschaftlichen Namen: *Oxydirtes Kohlenwasserstoffgas, Gas hydrogène oxycarburé,* belegten. Dagegen erklärten sich Cruikshank, W. Henry (*Ann. Phil.* 15, 37), Dalton (*System* 2, 260), H. Davy (*Elemente* 1, 283) mit Recht für die einfachere, und der

Lehre von den proportionirten Verbindungen entsprechende Ansicht, nach welcher diese sogenannten oxydirten Kohlenwasserstoffgase Gemenge sind von Kohlenoxydgas, welches den Sauerstoff liefert, mit Wasserstoff und verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Durch Zusammenfügen von Kohlenoxydgas mit solchen Gasen lässt sich ein beliebiges oxydirtes Kohlenwasserstoffgas darstellen. Man kann den Gemengen durch Chlorgas im Dunkeln, oder durch Iod das ölbildende Gas entziehen, und es lässt sich dann durch Verpuffen des aus Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Sumpfgas bestehenden Rückstandes mit überschüssigem Sauerstoffgas, und Bestimmung der Gasverminderung, und des erzeugten kohlensauren Gases durch algebraische Berechnung finden, nach welchen Verhältnissen diese 3 Gase gemengt waren. Man menge über Quecksilber ein abgemessenes Volum, z. B. 100 Maasse eines solchen Gemenges von Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Sumpfluft mit einem abgemessenen, zur vollständigen Verbrennung mehr als hinreichenden Volum Sauerstoffgas und verpuffe durch den elektrischen Funken; man messe das rückständige Gas, bringe Kalihydrat hinzu und messe nach völliger Absorption der Kohlensäure wieder. Dieser Rückstand abgezogen von der Volummenge des angewendeten Sauerstoffgases gibt die Menge des bei der Verbrennung verzehrten Sauerstoffs an = O; die durch das Kali bewirkte Volumverminderung zeigt die Volummenge des erzeugten kohlensauren Gases an = C. Aus diesen erhaltenen Volummengen berechnet man (das brennbare Gasgemenge = 100 M. gesetzt) zuerst das Wasserstoffgas, welches = 100 — C ist; hierauf das Sumpfgas, welches $= \frac{2\,O - 100}{3}$ ist; das Kohlenoxydgas endlich ist = C — Sumpfgas. — Hält das analysirte Gasgemenge ausserdem Stickgas, so hat man zuvor in dem nach dem Einwirken des Kalis bleibenden Gasrückstande das Verhältniss des Sauerstoffgases zum Stickgase eudiometrisch zu bestimmen, und hiernach das gefundene Stickgas vom Gasgemenge abzuziehen, und dem verzehrten Sauerstoffgase hinzu zu rechnen. Das Ausführlichere s. bei Sylvester (*Ann. Phil.* 2, 215; auch *Schw.* 33, 234), und vorzüglich bei Bischof (*Schw.* 37, 133).

3. Beim Erhitzen von Essigsäure oder Aceton mit einem überschüssigen fixen Alkali, nicht bis zum Glühen. Persoz (*Revue scientif.* 1, 51); Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 73, 92). — Für Essigsäure: $C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4$; für Aceton, zu welchem noch Wasser des Kalihydrats zu treten hat: $C^6H^6O^2 + 2HO = C^2O^4 + 2C^2H^4$. Die gebildete Kohlensäure bleibt beim Alkali.

Leitet man den Dampf des Weingeists durch eine mit Baryt gefüllte beinahe glühende Röhre, so zerfällt er in an den Baryt tretende Kohlensäure und in ein Sumpfgas, welches dasselbe spec. Gew. hat, wie das gewöhnliche, dieselbe Menge Sauerstoffgas zum Verbrennen braucht, und dabei dieselbe Menge von Kohlensäure erzeugt, aber dennoch ein ganz verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigt (IV, 216). Pelouze u. Millon (*Ann. Pharm.* 33, 185). Das hierbei erhaltene Gas ist kein reines Sumpfgas, sondern ein Gemenge desselben mit ölbildendem Gas und Wasserstoffgas, und vielleicht auch mit Kohlenoxydgas. Dumas u. Stas (*Compt. rend.* 10, 260; auch *J. pr. Chem.* 20, 314).

Ob das sich beim Auflösen von Gusseisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelnde Gas Sumpfgas enthält, wie man zum Theil annimmt, oder bloss Wasserstoffgas ist, mit dem Dampfe eines öligen Hydrocarbons beladen, ist noch weiter zu ermitteln. vgl. (III, 204).

Darstellung. 1. Man erhitzt in einer Retorte ein Gemenge von 2 Th. krystallisirtem essigsauren Natron, 2 Th. Kalihydrat und 3 Th. Kalk. Dumas. Der Kalk hindert das Zerfressen der Retorte durch das Kalihydrat. Diese Methode liefert das reinste Gas. — Persoz leitet den Dampf des Acetons langsam durch eine U-förmig gekrümmte gläserne oder eiserne Röhre, worin Kalihydrat bis zum Schmelzen erhitzt ist; das erhaltene Gas hält wenig kohlensaures beigemengt.

2. Man rührt den Schlamm der Sümpfe auf, sammelt die in Blasen aufsteigende Sumpfluft in mit Wasser gefüllten, umgestülpten und mit einem Trichter versehenen Flaschen auf, und befreit sie durch Schütteln mit Kalkmilch von der Kohlensäure und von etwa vorhandenem Hydrothion. — Das so erhaltene Sumpfgas hält auf 100 Maass reines Gas nach W. Henry 7, nach Saussure 28 M. Stickgas beigemengt. Diese 128 M. (100 Sumpfgas + 28 Stickgas) mit überschüssigem Sauerstoffgas verpufft, verzehren nicht 200, sondern 224 M. Sauerstoffgas, und erzeugen nicht 100, sondern 103 M. kohlensaures Gas, vielleicht weil der Stickstoff wesentlich zur Verbindung gehört. Th. Saussure (*Mém. de Genève* 8, 184).

3. Man befreit das durch trockne Destillation von Holz, Torf, Steinkohle, oder beim Durchleiten von Weingeist durch eine glühende Röhre erhaltene Gasgemenge durch Kalkmilch von Kohlensäure und Hydrothion, dann durch Chlorgas im Dunkeln von ölbildendem Gase, hierauf durch Kalkmilch vom noch übrigen Chlorgase. — So bleibt das Sumpfgas nur noch mit Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas gemengt. Letzteres durch erhitztes Kalium zu entfernen, gelingt nach Bischof nicht gut, weil bei der Erhitzung Sumpfgas zersetzt zu werden scheint. — W. Henry (*Ann. Phil.* 25, 428) wäscht Steinkohlengas mit wässrigem Chlor, dann mit Kali, um das Chlor zu beseitigen, mengt es dann mit 1/4 Maass Sauerstoffgas und bringt es dann in eine Retorte, worin Platinschwamm auf 177° erhitzt ist, bei welcher Temperatur aller Wasserstoff und alles Kohlenoxyd verbrennt, aber nicht das Sumpfgas. Hierauf entzieht er die erzeugte Kohlensäure durch Kali und das übrige Sauerstoffgas durch ein schickliches Mittel. So bleibt das Sumpfgas, bloss noch durch etwas Stickgas verunreinigt. — Auch das Iod dient, das Steinkohlengas von allen übrigen Arten von Kohlenwasserstoffen zu befreien, mit welchen es theils tropfbare, theils feste Verbindungen eingeht, während es im Sumpfgas unverändert und glänzend bleibt. Graham (*Chemie* 2, 103).

Eigenschaften. Farbloses Gas. Lichtbrechende Kraft (I, 90). Dichte = 0,5576 Thomson, 0,6 Dalton, 0,6 bis 0,78 W. Henry. Unterhält nicht das Verbrennen anderer Körper; sehr brennbar; neutral. Nach Einigen von schwachem unangenehmen Geruch; nach Erdmenger u. Krug v. Nidda, so wie nach Bischof und Graham geruchlos. Geschmacklos. — Wirkt beim Einathmen bloss negativ schädlich, dem Wasserstoffgas ähnlich (I, 499). — Bergleute, welche oft eine Luft einathmen, die 1/11 Sumpfgas hält, werden nicht krank; beim Einathmen eines an Sumpfgas noch reicheren Gemenges fühlen sie einen schwachen Druck auf die Stirne, Schläfen und Augen, der aber an freier Luft sogleich wieder vergeht. Bischof.

				Maass	Dichte
2 C	12	75	C-Dampf	2	0,8320
4 H	4	25	H-Gas	4	0,2772
C^2H^4	16	100	Sumpfgas	2	1,1092
				1	0,5546

Zersetzungen. 1. Lässt man elektrische Schläge wiederholt durch das Gas gehen, Dalton, oder bringt man die polaren Platindräthe einer Volta'schen Säule darin zum Glühen, Davy, oder leitet man es mehrmals durch eine glühende Röhre, so verwandelt es sich unter Absetzung der Kohle in reines Wasserstoffgas von doppeltem Volum. — Schlägt man durch, von Kohlensäure befreites, völlig trocknes Grubengas innerhalb 30 Stunden 6200 elektrische Funken, so zeigt sich bloss 1/3 des Sumpfgases zersetzt, wiewohl die Ausdehnung des Gases schon lange vor Beendigung des Durchschlagens aufgehört hatte. Die hierbei abgeschiedene Kohle

zeigt starken Terpenthingeruch. DALTON erhielt vielleicht desshalb vollständige Zersetzung, weil er etwa feuchtes Gas anwendete. BISCHOF. — Auch bei mehrmaligem Durchleiten des von Kohlensäure und Wasser befreiten Grubengases durch eine weissglühende Porcellanröhre wird es nicht ganz zersetzt. Schon nach 4maligem Durchleiten hört die Volumvermehrung des Gases auf, und nach 10maligem zeigt sich bloss $1/5$ des Sumpfgases zersetzt. Das Gas hat hierbei einen brenzlichen Geruch angenommen. Leitet man es aus der glühenden Röhre in einen mit Vitriolöl gefüllten LIEBIG'schen Kaliapparat, so verdichten sich in der Röhre des Apparats gelbe Tropfen, die ins Vitriolöl fliessen. Dieses wird allmälig dunkelbraun und stark brenzlich riechend, und bedeckt sich in der ersten Kugel mit grünlichen Tropfen, die beim Erkalten zum Theil zu grünlichen Massen erstarren. Mit Wasser verdünnt, liefert das Vitriolöl unter unbedeutender Abscheidung eines Niederschlags eine hellbraune, süsslich riechende Flüssigkeit. Hält der Apparat statt des Vitriolöls Weingeist, so zeigen sich in der Röhre des Apparats Nebel, die sich zu braungelben Tropfen verdichten, und den Weingeist immer dunkler weingelb färben und ihm Terpenthingeruch ertheilen, und in der Glasröhre, welche durch einen Stöpsel mit der Porcellanröhre verbunden ist, zeigt sich ein weisses Sublimat, durch eine braune Flüssigkeit gefärbt. Der Weingeist scheint alle diese Brenzproducte zu absorbiren. Also entstehen ausser Kohle und Wasserstoffgas noch verschiedene Brenzproducte. Die in der Porcellanröhre abgesetzte Kohle ist am noch kälteren Eingange der Röhre braungelb, aber im heisseren Theile hat sie sich in lebhaft glänzenden graphitartigen Blättern abgesetzt, die sich zu, bis auf 1 Zoll langen, Röhren aufrollen. Vielleicht hat sich der Graphit in den Spalten plutonischer Gebirge auf ähnliche Weise gebildet, indem noch während ihres Glühens Sumpfgas [oder ein anderes Hydrocarbon] hindurch ging. BISCHOF.

2. Das Gas, an der Luft entzündet, brennt mit mässig leuchtender, oben gelber, unten bläulicher Flamme. 2 Maass Sumpfgas, mit 4 oder mehr M. Sauerstoffgas gemengt,, und im Verpuffungsrohr durch den elektrischen Funken verpufft, verbrauchen 4 M. Sauerstoffgas und bilden 2 M. kohlensaures. DALTON, W. HENRY, H. DAVY, DUMAS. — Die 2 M. C-Dampf bilden mit 2 M. O-Gas 2 M. CO^2-Gas; die 4 M. H-Gas bilden mit 2 M. O-Gas Wasser. — Lässt man 2 M. Sumpfgas bloss mit 2 M. Sauerstoffgas verpuffen, so erhält man ohne alle Volum-Aenderung 2 M. Kohlenoxydgas und 2 Wasserstoffgas. DALTON. — Hierbei bilden die 2 M. C-Dampf mit 1 M. O-Gas 2 M. CO-Gas, und von den 4 M. H-Gas bilden 2 M. mit 1 M. O-Gas Wasser, während die andern 2 Maass übrig bleiben. Zufällig entsteht nach DALTON zugleich ein wenig Kohlensäure. — Da 1 M. Sumpfgas zur völligen Verbrennung 2 M. Sauerstoffgas braucht, so hat es 9,53 M. Luft nöthig (21 : 100 = 2 : 9,53). — Ein Gemenge von 1 M. Sumpfgas und 7 bis 8 M. Luft ist schon durch einen kleinen elektrischen Funken entzündlich, und verpufft am stärksten, aber schwächer, als gewöhnliche Knallluft. Gemenge, die sich von dem Verhältnisse von 1 : 7 entfernen, verpuffen immer schwächer, bedürfen eines stärkeren elektrischen Funkens, und sie sind bei zu grossem Ueberschuss des einen oder andern Gases nicht mehr entzündlich; ein Gemenge von 1 M. Sumpfgas und 15 Luft wird nicht mehr durch den elektrischen Funken entzündet, vergrössert aber noch die Flamme einer hineingehaltenen Kerze; ein Gemenge von 1 M. Sumpfgas und 2 M. Luft verbrennt ohne Geräusch. H. DAVY. — Bei 7 Maass Luft ist die Verpuffung am stärksten, von einer gelben Flamme begleitet; bei mehr Luft geht beim Verpuffen eine blassblaue Flamme langsam durch das Gemenge; bei 20 Maass Luft tritt keine Entzündung mehr ein. TURNER. — 1 Maass Grubengas des Wellesweiler Stollens (IV, 211) verpufft heftig mit 7 M. Luft, aber schwierig und schwach mit 16 M.; mit 6 oder mit 17 M. Luft gemengt, lässt es sich nicht mehr durch den elektrischen Funken entzünden. BISCHOF. — Das Gemenge des Sumpfgases mit der richtigen Menge von Luft oder Sauerstoffgas lässt sich auch durch

flammende Körper entzünden; auch durch ein weissglühendes funkensprühendes Eisen, aber nicht durch ein rothglühendes, und es ist daher viel schwieriger entzündbar als Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas und schwieriger als ölerzeugendes Gas. H. DAVY. Es wird auch nicht entzündet durch brennenden Zunder, auch wenn man stark darauf bläst. BISCHOF.

Kalter Platinschwamm entzündet das Gemenge von 1 Maass Sumpfgas mit 2 Maass Sauerstoffgas nicht, DÖBEREINER; erst etwas über 291° bewirkt er eine langsame Verbrennung, W. HENRY. Ist aber dem Gemenge Knallgas zugefügt, so wird er dadurch glühend, und bewirkt dann auch die Verbrennung des beigemengten Sumpfgases. DÖBEREINER. In einem Gemenge von 1 M. Knallgas und $\frac{1}{5}$ bis 10 M. Sumpfgas verdichtet eine Platinkugel bloss das Knallgas; erst wenn das Sumpfgas noch weniger als $\frac{1}{5}$ vom Knallgas beträgt, entsteht etwas Kohlensäure; ist aber dem Gemenge noch weiteres Sauerstoffgas zugefügt, so bildet sich schon Kohlensäure, wenn das Knallgas mehr als das Vierfache vom Sumpfgas beträgt. W. HENRY. — In einem Gemenge von Sumpfgas, Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas bewirkt auf 204° erwärmter Platinschwamm bloss die langsame Verbrennung des Kohlenoxyds; und in einem Gemenge von Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas bei 249° bloss die des Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Gases. W. HENRY (*Ann. Phil.* 25, 418). — Oxydirtes Schwefelplatin (I, 730) zersetzt das Sumpfgas unter starker Wärmeentwicklung. DÖBEREINER. — Ein Gemenge von Sumpfgas und Sauerstoffgas wird durch faulende Substanzen, welche Knallgas verdichten (I, 510), nicht verändert. SAUSSURE.

3. Ein trocknes Gemenge von 2 M. Sumpfgas und 4 M. Chlorgas bleibt im Dunkeln unverändert; aber es verpufft durch den elektrischen Funken unter Ausscheidung von Kohle und Bildung von etwas über 8 M. salzsaurem Gas. H. DAVY. Dieselbe Zersetzung erfolgt im Lichte in einigen Tagen. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Das Gemenge zeigt bei keinem Verhältnisse im Lichte sogleich eine Reaction; aber bei 2 M. Sumpfgas (aus essigsaurem Kali bereitet) und 6 Chlorgas erfolgt selbst im blossen Tageslichte bald eine heftige Explosion mit Zerschmetterung der Gefässe. DUMAS. — Gleiche Maasse Wellesweiler Grubengas und Chlorgas wirken selbst in der Sonne nicht auf einander; beträgt das Chlorgas das Doppelte, so verpufft das Gemenge über Wasser in der Sonne sehr schwach unter Absatz von Kohle. Bisweilen erfolgt die Verpuffung sogleich, bisweilen selbst nicht nach mehreren Minuten, wenn nämlich das Chlorgas mit Luft verunreinigt ist; die Verpuffung erfolgt (wegen schnellerer Mengung) eher, wenn man das leichtere Grubengas zum Chlorgas lässt, als umgekehrt. Am besten gelingt die Verpuffung in einem $1\frac{1}{2}$ Zoll weiten, 18 Zoll hohen Cylinder, 10 Zoll hoch mit dem Gemenge gefüllt; das Sperrwasser sinkt zuerst beim Einwirken der Sonne, dann entstehen weisse Nebel, und Kohle setzt sich ab. Die Kohle schmeckt scharf, dem Senf ähnlich, und der Cylinder riecht nach Oel des ölbildenden Gases. — Ist die Sonne durch eine Wolke nur schwach verdunkelt, so zeigen sich bloss weisse Nebel unter Steigen des Sperrwassers, ohne Absatz von Kohle; und die Verpuffung erfolgt dann auch nicht, wenn die Sonne während des Versuchs wieder klar wird; ist endlich in der Sonne alles Chlor durch Wasser verschluckt, so zeigt der Inhalt starken Geruch nach Terpenthinöl. BISCHOF. — Hindert man die Explosion, indem man das Sumpfgas mit seinem gleichen Volum Kohlensäure mengt, so entsteht bei überschüssigem Chlorgas allmälig salzsaures Gas nebst einer öligen Flüssigkeit, welche aus wenig Chloroform, C^2HCl^3, und viel Zweifachchlorkohlenstoff, C^2Cl^4 [Keformek], besteht. DUMAS. — $C^2H^4 + 8Cl = C^2Cl^4 + 4HCl$; das Chloroform ist als ein Uebergangspcoduct zu betrachten. — MELSENS (*Ann. Chim. Phys.* 74, 110; auch *Ann. Pharm.* 35, 353; auch *J. pr. Chem.* 21, 266) erhielt mit dem aus Sümpfen erhaltenen Sumpfgas denselben Chlorkohlenstoff, C^2Cl^4, (jedoch neben einer sehr kleinen Menge sternförmig vereinigter Krystalle), ein Beweis, dass dieses Gas mit dem aus essigsauren Salzen dargestellten

identisch ist. — Das Sumpfgas, durch erhitzten Chlorschwefel, Fünffach-Chlorphosphor oder Fünffach-Chlorantimon geleitet, verändert sich nicht. DUMAS. — Bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird im Lichte, nicht im Dunkeln das Sumpfgas durch das Chlor langsam in Salzsäure und in Kohlensäure oder Kohlenoxyd zersetzt. W. HENRY. — Bei wenigstens 8 Maass Chlorgas auf 2 Sumpfgas entstehen 2 At. (oder 2 M.) Kohlensäure und 8 At. (oder 16 M.) Salzsäure: $C^2H^4 + 8Cl + 4HO = 2CO^2 + 8HCl$. — Bei 6 Maass Chlorgas entstehen 2 At. (oder 2 M.) Kohlenoxyd und 6 At. (oder 12 M.) Salzsäure: $C^2H^4 + 6Cl + 2HO = 2CO + 6HCl$. Da diese Zersetzung im Dunkeln nicht erfolgt, so lässt sich aus einem Gemenge des Sumpfgases mit ölerzeugendem Gas letzteres im Dunkeln durch Chlor zu Oel verdichten, und dem Sumpfgase das überschüssige Chlor durch Kali entziehen. W. HENRY. — Werden 2 Maass von Kohlensäure befreites Wellesweiler Grubengas mit nur 4 Maass Chlorgas über Wasser 5 Stunden lang dem Tageslichte dargeboten, so bleibt nach Entfernung der erzeugten Kohlensäure durch Kali noch 1 Maass Grubengas, mit weissblauer Farbe verbrennlich. BISCHOF. [Ist hier kein Kohlenoxyd gebildet?]

Das Brom zersetzt im Tageslichte das Sumpfgas der Sümpfe sehr schwierig, wirkt etwas verschieden hiervon auf das aus essigsaurem Kali erhaltene Gas; aber das aus Weingeist durch erhitzten Baryt erzeugte Gas (Bildung 4) zersetzt es mit der grössten Heftigkeit in Hydrobrom und in dieselbe ätherische Flüssigkeit, C^4H^4,Br^2, welche man auch durch Zusammenbringen von ölbildendem Gas und Brom erhält. Also sind 3 isomere Arten von C^2H^4 zu unterscheiden. PELOUZE u. MILLON (*Ann. Pharm.* 33, 185). — Aber nach DUMAS u. STASS (*Compt. rend.* 10, 260; auch *J. pr. Chem.* 20, 316) ist das aus Weingeist und Baryt erhaltene Gas ein Gemenge von Sumpfgas, ölerzeugendem Gas, Wasserstoffgas und wahrscheinlich auch Kohlenoxydgas.

Ein Gemenge von Sumpfgas und Stickoxydgas lässt sich nicht durch den elektrischen Funken entzünden.

4. Vitriolöl absorbirt das Sumpfgas nicht, aber wasserfreie Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure und Absatz von Kohle. AIMÉ (*J. Pharm.* 21, 86; auch *J. pr. Chem.* 6, 79).

Verbindungen. Das Wasser absorbirt $^1/_{27}$ Maass Sumpfgas. DALTON. — Auch einige organische Flüssigkeiten absorbiren es in geringer Menge.

Holzäther, Formäther. $C^2H^3O = C^2H^2,HO$.

Von DUMAS u. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 58, 19) 1835 entdeckt. — *Holzäther*, *Methylenäther*, *Methyloxyd* BERZ, *Oxyde de Methyle*, *Hydrate de Methylène* DUMAS u. PELIGOT. [*Nalaforme.*]

Bildung. Beim Erhitzen von Holzgeist, $C^2H^4O^2$, mit Vitriolöl, DUM. PEL., oder mit überschüssiger gepulverter wasserfreier Boraxsäure, EBELMEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 138).

Darstellung. Man erhitzt 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. Vitriolöl, und befreit das mit Kohlensäure und schwefliger Säure gemengte Holzäthergas durch mehrstündiges Zusammenstellen mit Kalihydrat von diesen Säuren. — Bisweilen ist dem Gase der Dampf von schwefelsaurem Holzäther [Schwefel-Formester] beigemengt, welcher einen Knoblauchgeruch ertheilt. DUMAS, PELIGOT. — KANE (*Ann. Pharm.* 19, 166) leitet das durch Erhitzen gleicher Maasse von Holzgeist und Vitriolöl entwickelte Gas durch Kalkmilch, dann in ausgekochtes Wasser, welches das Gas reichlich verschluckt. Hieraus entwickelt er es rein durch gelindes Erhitzen, und leitet es zur Entwässerung durch eine Chlorcalcium-Röhre.

Eigenschaften. Farbloses Gas, bei — 15° noch nicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtbar. Von 1,617 spec. Gewicht. Neutral gegen Farben. Von ätherischem Geruche.

Nach Dumas u. Peligot				Maass	Dichte
2 C	12	52,18	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	13,04	H-Gas	3	0,2079
1 O	8	34,78	O-Gas	½	0,5546
C^2H^3O	23	100,00	Holzäther-Gas	1	1,5945

Oder:	Maass	Dichte
C^2H^2-Gas	2	0,9706
Wasser-Dampf	1	0,6239
	1	1,5945

= C^2H^2,HO (Ans. 1) = C^2HO,H^2 (Ans. 2) = C^2H^3,O (Rad.). Nach der Radicaltheorie nimmt man nämlich das hypothetische Radical *Methyl* = C^2H^3 an. — Also polymer mit Weingeist, $C^4H^6O^2$, und mit demselben von gleicher Gasdichte.

Zersetzungen. 1. Das Holzäthergas brennt beim Entzünden an der Luft mit einer ähnlichen Flamme, wie der Weingeist. (Sie ist blau und kaum leuchtend, Kane.) 1 Maass Gas verzehrt in der Verpuffungsröhre 3 Maass Sauerstoffgas und bildet 2 M. kohlensaures Gas. Dumas u. Peligot. 2 M. Sauerstoffgas verwandeln die 2 M. Kohlenstoffdampf in 2 M. Kohlensäure; 1 M. Sauerstoffgas nebst dem $^1/_2$ M., welches schon im Aether enthalten ist, verwandeln die 3 M. Wasserstoffgas in Wasser.

2. Holzäthergas mit Chlorgas ganz trocken gemengt, gibt zuerst einige Nebel von Salzsäure und explodirt in einigen Minuten unter Zerschmetterung des Apparats. Malaguti (*Ann. Chim. Phys.* 70, 379). Hindert man die Explosion, indem man die 2 Gase in einem grossen Ballon aus 2 von einander entfernten Röhren zusammentreten lässt, so verdichten sie sich unter Salzsäurebildung zu tropfbarem C^2H^2ClO, welches bei weiterem Einwirken von Chlor erst in C^2HCl^2O, dann, im Sonnenlicht, in C^2Cl^3O übergeht. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 71, 396). — Das Holzäthergas, durch die Chlorschwefelsäure, $SClO^2$, geleitet, wird nicht merklich verändert. Regnault.

3. Das Holzäthergas, durch erhitztes Kalk-Kalihydrat geleitet, bildet unter Entwicklung von Wasserstoffgas ameisensaures Kali, welches bei stärkerem Erhitzen in kohlensaures übergeht. Dumas u. Stas (*Ann. Chim. Phys.* 73, 157). — $C^2H^3O + KO + 2HO = C^2HKO^4 + H^4$.

Verbindungen. Wasser absorbirt bei 18° 37 Maass Holzäthergas, und erhält einen ätherischen Geruch und pfefferartigen Geschmack. Dum. Pel. Das Wasser riecht und schmeckt angenehm gewürzhaft und entwickelt das Gas bei schwachem Erhitzen. Kane. — Vitriolöl absorbirt das Gas reichlicher als Wasser, und entlässt es theilweise bei der Verdünnung mit Wasser. Dumas u. Peligot.

Auch Holzgeist und Weingeist verschlucken das Gas viel reichlicher, als Wasser. Dumas u. Peligot.

Holzgeist, Formalkohol. $C^2H^4O^2 = C^2H^2,H^2O^2$.

Colin. *Ann. Chim. Phys.* 12, 206. — Döbereiner. *Schw.* 32, 487. — Macaire u. Marcet, Sohn. *Bibl. univ.* 24, 126; auch *Schw.* 40, 348. — Reichenbach. *Schw.* 69, 241.

Liebig. *Ann. Pharm.* 10, 315.

Dumas u. Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 58, 5; auch *Ann. Pharm.* 15, 1; auch *J. pr. Chem.* 3, 369. — *Ann. Chim. Phys.* 61, 193; auch *J. pr. Chem.* 8, 58.

Kane. *Phil. Mag. J.* 10, 45 u. 116; auch *Ann. Pharm.* 19, 164.

WEIDMANN u. SCHWEIZER. *Pogg.* 43, 593. — *J. pr. Chem.* 23, 3.
KUHLMANN. *Ann. Pharm.* 33, 208.

Brenzlicher Holzgeist, brenzlicher Holzessiggeist, Methyloxyd-Hydrat, Esprit de bois, Esprit pyro-xylique, Bihydrate de Methylène (DUM. u. PEL.). *Hydrate d'oxyde de methyle* [Neleforme].

TAYLOR (*Tilloch Phil. Mag.* 60, 315) bemerkte 1812 zuerst in der bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltenen wässrigen Flüssigkeit, dem *Holzessig*, eine weingeistartige Flüssigkeit, welche er für Holzessigäther ansah; COLIN erklärte sie 1819 für Aceton; DÖBEREINER 1821 für Weingeist. MACAIRE u. MARCET, welche sie jedoch mit viel Brenzöl verunreinigt untersuchten, erklärten sie für eigenthümlich; REICHENBACH für ein Gemisch von Weingeist und Aceton. Endlich zeigte es sich, dass der Holzessig wenigstens 3 eigenthümliche geistige Flüssigkeiten enthält, nämlich den Holzgeist, welchen DUMAS u. PELIGOT 1835 zuerst genau charakterisirten und einer ausführlichen Untersuchung unterwarfen, das Lignon, von GM., LIEBIG und WEIDMANN u. SCHWEIZER untersucht, und das schon früher bekannte Aceton.

Der Holzgeist beträgt nach DUMAS u. PELIGOT ungefähr 1 Proc. des Holzessigs; doch wechselt das Verhältniss, da mancher Holzessig vorzugsweise Holzgeist, anderer vorzugsweise Lignon hält. — Der Holzgeist entwickelt sich besonders reichlich, wenn man aus Holzfaser bestehende Stoffe mit gleich viel Kalihydrat und etwas Wasser allmälig bis zum Siedpuncte des Quecksilbers erhitzt. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 73, 218).

Darstellung. Bei der trocknen Destillation des Holzes erhält man einen Theer, den *Holztheer*, und eine wässrige Flüssigkeit, den *Holzessig*. Dieser ist ein Gemisch von Wasser, Essigsäure, essigsaurem Ammoniak, Holzgeist, Lignon, Aceton, Essigholzäther (= Essig-Formester = Mesit von REICHENBACH), Aldehyd, Mesit von WEIDMANN u. SCHWEIZER, brenzlichen Oelen, Pyroxanthin und kleinen Mengen anderer Stoffe. Indem man von diesem Holzessig 10 bis 15 Proc. abdestillirt, erhält man den *rohen Holzgeist*, worin sich vorzugsweise die flüchtigeren Stoffe, wie Essigsäure, Ammoniak, Holzgeist, Essigformester, Lignon, Aceton, Aldehyd, Mesit, Pyroxanthin und flüchtigeres brenzliches Oel befinden.

1. Man rectificirt den vom Holztheer abgegossenen Holzessig, bis $^1/_{10}$ übergegangen ist, rectificirt dieses $^1/_{10}$ wiederholt über gelöschtem Kalk, unter jedesmaligem Zurücklassen des wässrigen Theils, mischt das Rectificat mit Schwefelsäure, welche Theer fällt und das freigemachte Ammoniak bindet, destillirt die erhaltene Flüssigkeit wieder einigemal über gelöschtem Kalk, bis sie sich mit Wasser ohne Trübung mischt, bis sie sich an der Luft nicht mehr bräunt, und bis sie nicht mehr auf Pflanzenfarben wirkt und nicht mehr salpetersaures Quecksilberoxydul schwarz fällt. Hierauf befreit man sie von dem noch übrigen Wasser durch 2malige Destillation mit einer gleichen Menge gepulverten gebrannten Kalks, unter Zusatz von etwas Quecksilber, welches das stossweise Kochen hindert. Alle diese Destillationen im Wasserbade. DUMAS u. PELIGOT. — Die Entwässerung durch Chlorcalcium passt nicht, da dieses den Holzgeist fest zurückhält. DUM. PEL.

2. Durch diese Destillationen über Kalk lässt sich nicht alles Brenzöl beseitigen; auch nicht durch Destillation über Kali oder Schwefelsäure. Daher sättige man den rohen Holzgeist mit Chlorcalcium,

und destillire im Wasserbade, so lange noch überschüssiger Holzgeist mit dem Brenzöl, Lignon, Aceton u. s. w.] übergeht; der Rückstand, mit Wasser gemischt, lässt dann bei weiterem Erhitzen im Wasserbade den völlig ölfreien Holzgeist übergehen, den man durch 2malige Destillation über gebranntem Kalk entwässert. KANE.

Der rohe Holzgeist hält Wasser, Holzgeist, Essig-Formester, Lignon und Mesit von WEIDMANN u. SCHWEIZER; bei den anfänglichen Destillationen mit Kalk wird aus dem Essigformester noch Holzgeist ausgeschieden; ist hierdurch das Destillat vom Brenzöl befreit, so kann es ausser dem Holzgeist noch Lignon, Mesit von W. u. SCHW. nebst wenig Brenzöl (Dumasin) halten. Man sättigt es daher mit Chlorcalcium, und destillirt die Lösung ohne weitern Zusatz von Chlorcalcium (wodurch auch Lignon zurückgehalten werden würde) im Wasserbade. So geht, neben wenig Holzgeist, das Lignon und das Mesit vollständig über, aber etwas Brenzöl bleibt bei der Verbindung des Chlorcalciums mit dem Holzgeist zurück. Versetzt man daher diesen Rückstand mit Wasser und destillirt, so geht anfangs reiner Holzgeist über, den man bloss noch durch gebrannten Kalk zu entwässern hat, aber das später Uebergehende wird immer reicher an Brenzöl. WEIDMANN u. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 23, 4).

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig. Spec. Gew. 0,798 bei 20°, DUM. PEL; 0,7938 bei 25°, KOPP (*Ann. Pharm.* 55, 195). — Kocht bei 0,761 Met. Luftdruck bei 66,5°, DUM. PEL; bei 0,744 Met., bei 60°, KANE; bei 0,7521 Met., mit Platindrath bei 66°, mit frischgeglühter Kohle, mit Platindrath umwunden, bei 65,5°, KOPP. — Zeigt, sowohl für sich, als mit Kalk destillirt, selbst im Wasserbade, stossweises Kochen, DUM. PEL; kocht mit Platindrath ziemlich ruhig, KOPP; kocht mit Quecksilber ruhig. DUM. PEL., MITSCHERLICH. — Dampfdichte 1,120, DUM. PEL.; 1,1210 KANE. — Riecht eigenthümlich gewürzhaft nach Weingeist und Essigvinäther. DUM. PEL.

			DUMAS u. PELIGOT	KANE	WEIDM. SCHWEIZ.	KOPP
2C	12	37,50	37,7	37,66	37,46	37,48
4H	4	12,50	12,4	12,39	12,80	12,66
2O	16	50,00	49,9	49,95	49,74	49,86
$C^2H^4O^2$	32	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

	Maass	Dichte	Oder:	Maass	Dichte
C-Dampf	2	0,8320	Formegas	2	0,9706
H-Gas	4	0,2772	Wasserdampf	2	1,2479
O-Gas	1	1,1093			
Holzgeistdampf	2	2,2185		2	2,2185
	1	1,1092		1	1,1092

C^2H^2,H^2O^2 (Ans. 1) = C^2HO,H^3O (Ans. 2) = $C^2H^3,O + HO$ (Bad).

Zersetzungen. 1. Im galvanischen Strome entwickelt der wasserfreie Holzgeist am + Pole kein Gas, und am — Pole reines Wasserstoffgas; er scheidet hierauf beim Abdampfen unter etwas Wasserzusatz etwas weisse Materie ab, verbreitet einen besondern Geruch und lässt endlich eine gelbweisse harzige Masse. Also hält der wasserfreie Holzgeist Hydratwasser, dessen Wasserstoff frei wird, während dessen Sauerstoff zurückbleibt, und einen Theil des Holzgeistes verharzt. — Hält der Holzgeist Kalihydrat gelöst, so erfolgt die Gasentwicklung viel rascher, und auch durch Batterien von wenigen Paaren, welche auf den reinen Holzgeist nicht wirken würden. Schon bei $^1/_{10000}$ Kalihydrat ist dieser Einfluss bemerklich, und die dadurch verstärkte Wasserstoffgasentwicklung beträgt bei Weitem mehr, als dass sie bloss von dem H im Hydratwasser des Kalihydrats abgeleitet werden könnte. Das aus $^1/_{300}$ Kalihydrat haltendem Holzgeist entwickelte Wasserstoffgas ver-

hält sich zu dem in einem damit verbundenen, saures Wasser haltenden Voltameter = 10 : 12. — Lässt man auf Holzgeist, worin $^1/_{300}$ Kalihydrat, den elektrischen Strom $^1/_4$ Stunde einwirken, wobei sich 1 Cubikzoll Wasserstoffgas entwickelt, so hält die farblose Flüssigkeit weisse Flocken, zeigt, mit Wasser abgedampft, einen gewürzhaften scharfen Geruch, und lässt etwas braune Materie zurück. — Bei noch grösseren Mengen von Kalihydrat entsteht auch kohlensaures Kali; auch entwickelt sich am + Pole etwas Gas, wohl vom Hydratwasser des Kalis; die Flüssigkeit bekommt einen scharfen Geruch, trübt sich mit Wasser und färbt sich gelb, wohl durch Ausscheidung einer öligen oder ätherartigen Materie. A. Connell (*Transact. Roy. Soc. Edinb.* Vol. 4, 1837, März).

2. Der Holzgeist, an der Luft entzündet, verbrennt mit derselben Flamme, wie der Weingeist. Dumas u. Peligot. Die Flamme ist blassblau, an der Spitze etwas geröthet, und leuchtet weniger, als die Weingeistflamme. Gm. — Schon wenig hinzugefügte Boraxsäure reicht hin, die Flamme ganz grün zu färben, während die Weingeistflamme selbst durch mehr Säure nur einen grünen Saum erhält. Ebelmen (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 138). — Der Holzgeist, auf Platinmohr getröpfelt, entflammt sich und verbrennt zu Kohlensäure und Wasser. Dum.-Pel. Der aus Platinoxydnatron durch Ameisensäure erhaltene Platinmohr entflammt den Holzgeist sogleich; auch der aus der Zinklegirung erhaltene entzündet seinen mit Luft gemengten Dampf. Döbereiner (*Schw.* 66, 289; *Pogg.* 37, 548). — Der Holzgeist hält sich in lufthaltenden Gefässen; befindet er sich aber neben Platinmohr unter einer lufthaltigen Glocke, so verwandelt er sich langsam, unter Wärmeentwicklung, in Ameisensäure. Dum. Pel. — $C^2H^4O^2 + O^4 = C^2H^2O^4 + 2HO$. — Mit Holzgeist befeuchteter Platinschwamm wirkt nicht auf die Luft; befeuchtet man ihn aber gleichzeitig mit concentrirter Kalilauge, so erhitzt er sich oft bis zum Glühen, und verwandelt den Holzgeist zuerst in Ameisensäure, dann in Wasser und Kohlensäure. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 53, 145).

3. Leitet man trocknes Chlorgas durch Holzgeist, so gibt jede Blase ein feuriges Verpuffen, unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Salzsäure. Treten Blasen hindurch, ohne Entflammung zu bewirken, und mengen sich mit dem Holzgeistdampf darüber, so entsteht noch heftigere Explosion. Kane. — Holzgeist in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche geschüttet, entwickelt kaum etwas Wärme und wirkt selbst im Sonnenlichte nur langsam ein. Auch wenn man Holzgeist im Schatten in einem Strome von Chlorgas destillirt, so erfolgt die Zersetzung so langsam, dass man die Destillation in Chlorgas oftmals zu wiederholen hat, bis die Salzsäurebildung aufhört. Hierbei entstehen, ausser Salzsäure, 2 Chlor-haltende Flüssigkeiten von sehr verschiedener Flüchtigkeit, von welchen die fixere mit Ammoniak eine krystallische Verbindung eingeht. Dum. Pel.

Leitet man trocknes Chlorgas durch einen Kolben, welcher durch dickes Papier vor dem Lichte sorgfältig geschützt ist (um die Explosionen möglichst zu verhüten), dann durch ein gläsernes Kühlrohr mit Vorlage, und erwärmt man, wenn die heftigste Einwirkung vorüber ist, den Holzgeist gelinde, unter fortgesetztem Durchleiten von Chlor, um die sich reichlich bildende Salzsäure auszutreiben, so finden sich zuletzt im Kolben 2 Flüssigkeiten, oben eine dünnflüssige, sehr saure, unten eine dickflüssige vom spec. Gew. des Vitriolöls, von hohem Siedpunct, aber mit Wasser leicht destillirbar, und von scharfem beissendem Geschmack. Sie hält 21,85 C, 1,36 H, 66,41 Cl und 10,38 O und ist also vielleicht $C^6H^2Cl^3O^2$. Bei ihrer Zersetzung durch Alkalien liefert sie eine Säure, welche reducirend wirkt, also vielleicht Ameisensäure ist, und eine neue Chlorverbindung von niedrigerem Siedpunct, dem Chloroform ähnlich, aber von verschiedenem Geruch. Kane.

Im Winter und im Schatten bewirkt trocknes Chlorgas, durch wasserfreien Holzgeist geleitet, der bei der reichlichen Absorption eintretenden Wärmeentwicklung ungeachtet, keine feurige Explosion; aber in der Sonne erfolgt sie. Die unter später angewandter Erwärmung völlig mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit bildet 2 Schichten. Die obere ist concentrirte wässrige Salzsäure, die untere ölige, im Volum $^1/_5$ des angewandten Holzgeistes betragende, ist das Holzgeist-Chloral, s. u. — Hält aber der Holzgeist nur einige Procent Wasser, so ist die Einwirkung des Chlors viel weniger heftig, und nach völliger Sättigung mit Chlor unter zuletzt angewandter Erwärmung, erhält man keine 2 Schichten; erst bei Wasserzusatz scheidet sich ein wenig ölige Substanz ab, welche aber nicht Holzgeist-Chloral ist, sondern Xylit-Chloral (s. dieses), dessen Zusammensetzung ist: 29,19 C, 3,09 H, 57,79 Cl, 9,93 O = $C^{12}H^6Cl^4O^3$. — Das mit wasserfreiem Holzgeist erhaltene *Holzgeist-Chloral* [jedoch keineswegs dem Chloral des Weingeistes entsprechend], mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet, ist ein blassgelbes Oel, viel schwerer als Wasser, und von stechendem, zu Thränen reizenden Geruch und beissendem Geschmack. — Dieses Oel hält 24,16 C, 2,71 H, 59,44 Cl und 13,69 O ist also = $C^{12}H^8Cl^5O^5$. Es lässt sich ohne Zersetzung destilliren, wobei es anfangs farblos, zuletzt etwas gelblich, aber mit sehr wenig geänderter Zusammensetzung übergeht. Durch kohlensaures Kali wird es nicht zersetzt, aber durch Kalilauge in Chlorkalium, ameisensaures Kali, essigsaures Kali und Formyl-Sesquichlorid, $2(C^2H)Cl^3$, nach folgender Formel: 3. $C^{12}H^8Cl^5O^5 + 9KO + 8HO = 9KCl + 2C^2H^2O^4 + 6.\ C^4H^4O^3 + 2C^4H^2Cl^3$. Weidmann u. Schweizer (*J. pr. Chem.* 23, 12). — Bei dem Abweichenden der Analyse durch Kane von der durch Weidmann u. Schweizer, bei der Unwahrscheinlichkeit, dass Chlor aus einer Verbindung zu 2 At. C eine zu 12 At. C erzeugen, und dass aus Holzgeist zu 2 C Essigsäure zu 4 C entstehen soll; bei den überaus complicirten Zahlenverhältnissen bei der Zersetzung durch Kali und bei der unwahrscheinlichen Formel des sogen. Formylsesquichlorids lässt sich nur wünschen, dass das Zersetzungsproduct des Holzgeistes durch Chlor, in reinem Zustande dargestellt und nochmals untersucht werden möge.

Bei der Destillation von Holzgeist mit Braunstein und Salzsäure erhält man ein gelbliches Destillat, welches nach dem Waschen mit Wasser farblos, nicht entzündbar, von unangenehmem Geruch und von saurem Geschmack ist. *Huile chloromethylique.* Aimé (*Ann. Chim. Phys.* 64, 219; auch *J. pr. Chem.* 12, 188).

Die Lösung von 16 Th. gutem Chlorkalk, vom Unlöslichen decanthirt und mit 1 Th. Holzgeist destillirt, liefert Chloroform. Dum.-Pel. — $C^2H^4O^2 + 4Cl = C^2HCl^3 + 2HO + HCl$.

4. Wässriger Holzgeist, mit Kali, dann mit Iod oder Brom versetzt, bis die Flüssigkeit sich zu trüben anfängt, dann gelinde verdunstet, liefert Iodoform oder Bromoform. Lefort (*Compt. rend.* 23, 229).

5. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Wärme heftig ein, und entwickelt Dämpfe von Untersalpetersäure, Ameisensäure und bisweilen auch von salpetersaurem Holzäther [Salpeter-Formester]. Dum. Pel. — Mit der schwächern käuflichen Säure lässt sich der Holzgeist ohne Zersetzung destilliren; bloss gegen das Ende der Destillation entwickeln sich kleine Mengen der 3 eben genannten Producte. Dum. Pel. — Ein Gemisch von Holzgeist und conc. Salpetersäure nach gleichen Maassen in einer Proberöhre im Wasserbade erhitzt, kommt in einiges Aufwallen, und lässt, nachdem es zur Hälfte verdampft ist, eine gelbliche Flüssigkeit, frei von Oxalsäure. Gm. — Ein Gemisch aus Holzgeist, Salpetersäure und Iod längere Zeit hingestellt, setzt gelbe Krystalle ab; bei Brom statt Iod entsteht ein schweres Oel. Aimé (*Ann. Chim. Phys.* 64, 219; auch *Ann. Pharm.* 23, 260).

6. Erwärmt man in einer Retorte den Holzgeist mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure, wie man mit Weingeist bei

der Bereitung des Knallsilbers verfährt, so zeigt sich schwache Einwirkung; es geht anfangs ziemlich viel salpetersaurer Holzäther über, und es bildet sich beim Kochen ein weisser pulveriger Niederschlag von Oxalsäure-Silberoxyd, der um so bedeutender wird, je länger man das Gemisch unter Ersetzung des Holzgeistes und der rauchenden Salpetersäure im Kochen erhält. DUM. PEL. — Beim Mischen von Holzgeist mit saurem salpetersaurem Quecksilberoxyd fällt sogleich eine gelbweisse harzähnliche Masse nieder, welche bei kurzem Kochen des Gemisches zunimmt und ein Gemisch von 2 At. ameisensaurem Quecksilberoxyd und 1 At. salpetrigsaurem Quecksilberoxydul ist; aber bei längerem Kochen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt sie sich in weisses pulveriges oxalsaures Quecksilberoxyd. DUM. PEL. — Der gelbweisse harzartige Niederschlag hält 75,30 Quecksilber, 4,80 C, 0,44 H, 2,70 N und 16,76 O, ungefähr = $Hg^4C^4H^2NO^{12}$ = $2C^2HHgO^4 + Hg^2O,NO^3$. DUM. PEL. [Die Formel passt nicht genügend zur Analyse.]

7. Der Holzgeist mischt sich mit Vitriolöl unter starker Wärmeentwicklung, welche hinreicht, einen grossen Theil des Holzgeistes in Methylschwefelsäure zu verwandeln, welche beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt. DUM. PEL.

Ein Gemisch aus 1 Th. Holzgeist und 4 Vitriolöl bräunt und schwärzt sich bei der Destillation, bläht sich aber weniger auf, als ein ähnliches Weingeist-Gemisch, entwickelt von Anfang bis zu Ende Holzäthergas, von kohlensaurem und schwefligsaurem Gas, so wie vom knoblauchartig riechenden Dampfe des schwefelsauren Holzäthers [Schwefel-Formesters] begleitet. — Hält das Gemisch auf 1 Th. Holzgeist 8 bis 10 Th. Vitriolöl, so geht vorzugsweise dieser schwefelsaure Holzäther über. DUM. PEL.

Je höher die Temperatur des Gemisches von Holzgeist und Vitriolöl steigt, desto weniger Holzäther und desto mehr schwefelsaurer Holzäther geht über, und dieser findet sich auch im Rückstande. WEIDMANN u. SCHWEIZER.

Ein Gemisch von gleichviel Holzgeist und Vitriolöl liefert beim Erhitzen zuerst Holzgeist, dann schweflige Säure, ein leichtes Oel (= Methol = Dumasin) und Essigsäure, und bisweilen auch etwas Schwefel-Formester. — Das Gemisch aus 1 Th. Holzgeist und 4 Th. Vitriolöl ist sehr dunkelbraun und dickflüssig; bei der Destillation gibt es unter starkem Aufblähen kein leichtes Oel, sondern eine obere wässrige Schichte, welche schweflige Säure, Essigsäure, Methylschwefelsäure und Essig-Formester, nebst sehr wenig Holzgeist hält, und eine untere ölige, ein Gemisch von schwefliger Säure, Schwefel-Formester und Essig-Formester. — Bei 10 Th. Vitriolöl erhält man dieselben Producte, nur viel mehr Schwefel-Formester, und viel weniger Essig-Formester. — Bei allen diesen Destillationen bleibt viel kohlige Materie in der Retorte. WEIDMANN u. SCHWEIZER (*Pogg.* 43, 593).

Erhitzt man das Gemisch von 1 Th. Holzgeist mit 8 bis 10 Th. Vitriolöl, bis es durch Verkohlung fest zu werden beginnt, und kein brennbares Gas mehr entwickelt, wäscht den Rückstand wiederholt mit Wasser und kocht ihn mit verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser aus, bis dieses keine Schwefelsäure mehr aufnimmt, so bleibt eine kohlige Masse, welche nach dem Trocknen 67,14 C, 1,73 H, 29,73 O und 1,40 S hält. ERDMANN u. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 21, 302).

Wasserfreie Schwefelsäure löst sich in wasserfreiem Holzgeist unter Wärmeentwicklung mit rothbrauner Farbe; hält die Lösung

überschüssigen Holzgeist, so fängt sie bei 70° zu sieden an, und lässt von hier an bis zu 135° unveränderten Holzgeist, dann bei stärkerem Erhitzen sehr viel Holzäther übergehen; bei 160° geht auch etwas Oel über, und bei 185° unter Aufblähen schweflige Säure und Kohlenwasserstoff. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 218).

8. 2 Th. Holzgeist mit 2 Th. Braunstein und einem abgekühlten Gemisch von 3 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser in einer Retorte auf dem Wasserbade nur so lange erwärmt, bis die Gasentwicklung beginnt, liefert ein aus Formal, Holzgeist, Aldehyd und auch etwas Lignon bestehendes Destillat. Bei weiterem Erhitzen des Rückstandes über 100° geht noch viel reine Ameisensäure über. Wendet man hierbei unverdünntes Vitriolöl an, so steigt die Masse unter heftiger Wärmeentwicklung über. KANE.

9. Fluorboron verwandelt den Holzgeist in Holzäther. — Der wasserfreie Holzgeist nimmt das Fluorborongas zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, welche an der Luft raucht, bei 80° zu kochen anfängt, und anfangs Holzgeist mit Fluorboron, dann bei 130° eine Verbindung von Holzäther mit Fluorboron entwickelt, welche sich erst bei 0° zu einer mit grüner Flamme verbrennlichen Flüssigkeit verdichtet, und aus welcher Kali den Holzäther frei macht; bei 150° entwickelt sich freies Holzäthergas und zwischen 175 und 200° geht ein saures Oel und eine gelbweisse Gallerte [von der Kieselerde der Retorte] über, aus welcher Wasser oder Kali viel Holzäthergas entwickelt. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 213).

10. Der Holzgeist absorbirt nur wenig Fluorsiliciumgas, und entwickelt hierauf bei der Destillation zuerst einen Theil des absorbirten Gases, dann Holzgeist mit Fluorsilicium gemischt, und zuletzt, gegen 100°, ein ölartiges Hydrocarbon. KUHLMANN.

11. In Phosgengas zersetzt sich der Holzgeist unter starker Wärmeentwicklung in Salzsäure und Ameisen-Chlorformester. — $C^2H^4O^2 + 2CClO = HCl + C^4H^3ClO^4$. DUMAS u. PELIGOT.

12. Der Holzgeist gibt mit Chlorschwefelsäure, $SClO^2$, unter Wärmeentwicklung ein Gemisch, welches viel Salzsäure und Methylschwefelsäure hält. REGNAULT.

13. Der Holzgeist trübt sich stark mit *Chlorsilicium* und gibt dann bei der Destillation eine schwarze stinkende Flüssigkeit. EBELMEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 157).

14. Fünffachchlorantimon, Anderthalbchloreisen und Zweifachchlorzinn verwandeln beim Erhitzen den wasserfreien Holzgeist in C^2H^3Cl [Chlor-Formafer], und wenn sie in kleiner Menge einwirken, zugleich auch in Holzäther oder in eine bei 60° siedende ätherische Flüssigkeit; zuletzt geht ein öliges Hydrocarbon über, und es bleibt ein harziger oder kohliger Rückstand.

Das *Fünffachchlorantimon* mischt sich mit wasserfreiem Holzgeist unter heftigem Erhitzen und Aufwallen, und färbt sich, selbst wenn man durch eine Kältemischung abkühlt. Das Gemisch fängt bei 75° zu kochen an, und entwickelt zuerst Holzgeist, dann zwischen 100 und 160° Salzsäure nebst C^2H^3Cl; später mischt sich diesen beiden Producten Fünffachchlorantimon bei, und Wasser entwickelt aus diesem Destillate einen bei 0° verdichtbaren (also von dem durch Vitriolöl erhaltenen verschiedenen) Holzäther. Bei 170° setzt

sich Algarothpulver ab; bei 200° geht bloss Salzsäure mit einem Hydrocarbon über.

64 Th. (2 At.) Holzgeist lösen 160 Th. (1 At.) *Anderthalbchloreisen* unter Wärmeentwicklung zu einer dicken klebrigen Flüssigkeit auf. Diese fängt bei 80° an zu kochen, und entwickelt bis zu 80°, ohne allen Holzgeist, Chlor-Formafer; die immer dicker werdende Masse gibt zwischen 100 und 110° noch mehr C^2H^3Cl nebst etwas Salzsäure, hierauf bei 120 bis 130° wenig farbloses Destillat, aus welchem Wasser eine leichte, mit weisser Flamme verbrennende ätherische Flüssigkeit abscheidet, und aus welcher Kali das Gas von C^2H^3Cl entwickelt; bei 140° entwickelt sich wenig C^2H^3Cl nebst viel Salzsäure; zwischen 142 bis 150° geht nichts Aetherisches mehr über, sondern bloss eine saure Flüssigkeit, aus welcher Wasser eine Spur eines Oels scheidet. Der Rückstand in der Retorte ist ein stahlgraues Gemenge von Kohle und reinem Einfachchloreisen. — Bei 128 Th. (4 At.) Holzgeist auf 160 Th. (1 At.) Anderthalbchloreisen fängt die Lösung bei 80° zu kochen an, und gibt zuerst Holzgeist, welchem sich von 120° an C^2H^3Cl beimischt. Wasser scheidet aus diesem Destillat ein wenig leichten Aether ab, dem obigen ähnlich, und Kali entwickelt daraus etwas Gas des C^2H^3Cl. Zwischen 130 und 140° entwickelt sich das Gas von C^2H^3Cl, welchem sich zwischen 140 und 152° salzsaures Gas beimengt, welches zwischen 150 und 170° immer überwiegender wird, so dass von 170 bis 200° bloss noch Salzsäure und Wasser übergeht. Der Rückstand verhält sich wie der vorige. — Bei einem grossen Ueberschusse des Anderthalbchloreisens kocht das Gemisch schon bei 50°, unter Entwicklung von C^2H^3Cl und Salzsäure; über 169° entwickelt sich bloss noch letztere; von obigem leichten Aether wird nichts erhalten. KUHLMANN.

Bei 64 Th. (2 At.) Holzgeist auf mehr als 130 Th. (1 At.) *Zweifachchlorzinn* fängt das Gemisch bei 110° zu sieden an, entwickelt bei 120° das Gas C^2H^3Cl mit salzsaurem Gas, und gibt bei 130° ein Destillat, aus C^2H^3Cl und $SnCl^2$ bestehend, in rhombischen Tafeln krystallisirend. Zuletzt geht viel Salzsäure und etwas Oel über. — Das Gemisch von 64 Th. (2 At.) Holzgeist und 130 Th. (1 At.) Zweifachchlorzinn fängt bei 90° zu sieden an, entwickelt bei 100° unter starkem Kochen das bei 0° nicht verdichtbare Gas von C^2H^3Cl, gibt zwischen 120 und 130° ein etwas farbloses Destillat, ohne Salzsäure, welches bis 135° bis zu 12 Volumprocenten des anfänglichen Gemisches zunimmt, und aus welchem Wasser, unter Aufnahme von Zweifachchlorzinn, denselben leichten Aether ausscheidet, die Hälfte des Destillates betragend, wie bei Anderthalbchloreisen; dieser Aether siedet bei 60°, und brennt mit weisser, am Rande (wohl wegen beigemischtem C^2H^3Cl) grünlicher Flamme. Bei 140° wird der Rückstand dick und entwickelt Salzsäure; bei 150 bis 160° erhält man das Gas von C^2H^3Cl nebst Salzsäure und ein Destillat, aus welchem Kali Holzäther entwickelt, und bei 175° ein Destillat, welches C^2H^3Cl nebst $SnCl^2$ hält. Es bleibt eine braune aufgeblähte Masse, aus welcher Wasser, unter Zurücklassung einer pechartigen Materie, $SnCl^2$ auszieht. — Bei 128 Th. (4 At.) Holzgeist auf 130 Th. (1 At.) $SnCl^2$ fängt das Gemisch bei 80° zu sieden an, entwickelt zuerst die Hälfte des Holzgeistes und verhält sich hierauf wie beim vorigen Versuch. KUHLMANN.

15. Holzgeist, mit viel gepulvertem Kalk-Kalihydrat gemengt, entwickelt beim Erwärmen in einer Retorte viel Wasserstoffgas (nebst sehr wenig Kohlenoxyd- oder Sumpf-Gas), während viel ameisensaures Kali bleibt. — $C^2H^4O^2 + HO,KO = C^2HKO^4 + 4H$. — Bei Anwendung von blossem Kalihydrat entwickelt sich reines Wasserstoffgas, aber der Rückstand hält neben ameisensaurem Kali zugleich viel oxalsaures, aus dem ameisensauren Kali [wohl wegen stärkerer Erhitzung] erzeugt. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 121; auch *Ann. Pharm.* 35, 137; auch *J. pr. Chem.* 21, 273). — Die Lösung des Kali- oder Natron-Hydrats in Holzgeist bräunt sich an der Luft. DUM. PEL. — Concentrirtes Kali zersetzt den Holzgeist schnell, unter Bildung eines öligen Körpers = $C^{20}H^{21}O$. WEIDMANN u. SCHWEIZER.

16. Natrium entwickelt aus dem wasserfreien Holzgeiste unter bedeutender Erhitzung und heftigem Aufbrausen Wasserstoffgas und bildet einen erst gelben, dann braunen dicken Syrup. Gm. — Kalium bildet unter Wasserstoffgasentwicklung eine Verbindung von Holzätherkali mit Holzgeist $= KO,C^2H^3O + C^2H^4O^2$ [$= C^2H^3KO^2,C^2H^4O^2$]. Weidmann u. Schweizer (*J. pr. Chem.* 23, 6). — Man erhält die durch Kalium oder Natrium mit Holzgeist erzeugten Verbindungen sehr leicht in rhombischen Tafeln, welche bei längerem Aussetzen an die Luft in ameisensaures Alkali übergehen. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 33, 103). — Die frühere Angabe von Löwig (*Pogg.* 41, 404), dass der Holzgeist mit Kalium kein Wasserstoffgas entwickelt, rührt nach Weidm. u. Schweizer daher, dass Er seinen Versuch statt mit Holzgeist, mit Lignon angestellt hatte.

Verbindungen. Der Holzgeist mischt sich nach jedem Verhältnisse mit *Wasser*.

Procentgehalt an Holzgeist von 0,8136 spec. Gew. bei 15,5°.
Nach Ure (*Phil. Mag. J.* 10, 511).

Dichte	Proc.	Dichte	Proc.	Dichte	Proc.	Dichte	Proc.
0,8136	100,00	0,8674	82,00	0,9008	69,44	0,9344	53,70
0,8216	98,11	0,8712	80,64	0,9032	68,50	0,9386	51,54
0,8256	96,11	0,8742	79,36	0,9060	67,57	0,9414	50,00
0,8320	94,34	0,8784	78,13	0,9070	66,66	0,9448	47,62
0,8384	92,22	0,8822	77,00	0,9116	65,00	0,9484	46,00
0,8418	90,90	0,8842	75,76	0,9154	63,30	0,9518	43,48
0,8470	88,30	0,8876	74,63	0,9184	61,73	0,9540	41,66
0,8514	87,72	0,8918	73,53	0,9218	60,24	0,9564	40,00
0,8564	86,20	0,8930	72,46	0,9242	58,82	0,9584	38,46
0,8596	84,75	0,8950	71,43	0,9266	57,73	0,9600	37,11
0,8642	83,33	0,8984	70,42	0,9296	56,18	0,9620	35,71

Der Holzgeist löst wenig *Phosphor;* die Lösung ändert sich nicht bei abgehaltener Luft. Zeise (*J. pr. Chem.* 26, 84).

Er löst reichlich das *Kalihydrat* und *Natronhydrat*.

Der wasserfreie Holzgeist erhitzt sich stark mit gepulvertem wasserfreien *Baryt*, und löst ihn reichlich auf. Die Lösung, nach dem Filtriren im Vacuum verdunstet, lässt die Verbindung zu gleichen Atomen krystallisch zurück. Diese Krystalle entwickeln beim Erhitzen zuerst, ohne sich zu ändern, eine dem Holzgeist ähnliche Flüssigkeit, schmelzen dann, entwickeln ein Oel, und lassen ein schwarzes Gemenge von kohlensaurem Baryt und Kohle. Dumas u. Peligot. Die Verbindung entwickelt ein nach Holzäther riechendes, mit blassblauer Farbe brennendes Gas, und bisweilen auch etwas brenzliches Oel. Kuhlmann. — Sättigt man den Holzgeist in der Wärme mit trocknem Baryt, so erhält man beim Erkalten Nadeln, die sich an der Luft bräunen. Dum. Pel. — Holzgeist fast ganz mit Baryt gesättigt, dann mit einem gleichen Maass Wasser verdünnt, scheidet einen Theil des Baryts in Krystallblättchen aus. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 65, 244).

Im Vacuum krystallisirt.			Dumas u. Peligot.
BaO	76,6	70,53	70,5
$C^2H^4O^2$	32	29,47	29,5
$BaO,C^2H^4O^2$	108,6	100,00	100,0

Der Holzgeist löst reichlich das *Chlorcalcium* und bildet damit eine krystallisirbare Verbindung. DUM. PEL. — Die Lösung erfolgt unter einer bis zum Sieden des Holzgeistes steigenden Wärmeentwicklung. Beim Erkalten der gesättigten [Syrup dicken] Lösung krystallisirt die Verbindung in langen glänzenden 6-seitigen Tafeln. Die Verbindung, für sich erhitzt, entwickelt erst weit über 100° Holzgeist und lässt bei stärkerem Erhitzen das Chlorcalcium; aber nach der Verdünnung mit Wasser schon bei 100°. An der Luft zerfliesst sie schnell, unter Verdunstung von Holzgeist. KANE.

	Krystallisirt.		KANE.
CaCl	55,4	46,40	46,7
$2C^2H^4O^2$	64	53,60	53,3
$CaCl,2C^2H^4O^2$	119,4	100,00	100,0

2 At. (64 Th.) Holzgeist mischen sich mit 1 At. (130 Th.) *Zweifachchlorzinn* unter starker Wärmeentwicklung, daher man durch eine Kältemischung abzukühlen hat. Bei 1 At. Holzgeist bleibt ein Theil des Chlorzinns unverbunden. Das granatrothe Gemisch gesteht beim Erkalten zu einer aus farblosen Krystallen bestehenden Masse. — Die Lösung des *Anderthalbchloreisens* in Holzgeist krystallisirt schwierig. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 107).

Der Holzgeist zeigt gegen die Salze ähnliche lösende Kraft, wie der Weingeist; die schwefelsauren Salze fällt er aus ihrer wässrigen Lösung. DUM. PEL.

Der Holzgeist löst die Tartersäure. — Er mischt sich mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, und löst viele Harze.

Ameisensäure. $C^2H^2O^4$.

MARGGRAF. Dessen *chym. Schriften* 1761, 1, 340.
AFZELIUS ARVIDSON u. PETER OEHRN. *Diss. de acido formicarum.* Ups. 1777; auch *Baldinger's N. Magaz. für Aerzte* 2, 102; auch *Leonhardi Uebers. v. Macquer's Wörterb.* 1, 180.
HERMBSTÄDT. *Crell Ann.* 1784, 2, 209.
LOWITZ. *Crell Ann.* 1793, 1, 221.
RICHTER. Dessen *N. Gegenst.* 6, 135.
FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. du Mus. d'hist. nat.* 1, 333; auch *A. Gehl.* 2, 42; auch *Gilb.* 15, 470.
SÜERSEN. *A. Gehl.* 4, 3.
GEHLEN. *Schw.* 4, 1.
BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* 4, 109.
GÖBEL. *Schw.* 32, 345. — *N. Tr.* 5, 2, 3; 6, 1, 176 und 10, 1, 34. — *Schw.* 65, 155 und 67,74.
DÖBEREINER. *Schw.* 32, 344 und 63, 366. — *Gilb.* 71, 107; 72, 200. — *Mag. Pharm.* 14, 10. — *Ann. Pharm.* 3, 141; 14, 186 und 53, 145. — *J. pr. Chem.* 1, 76 und 371.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 17, 69.

Formylsäure, Acide formique.

Die saure Natur der Ameisen wurde schon früher bemerkt. SAMUEL FISCHER destillirte zuerst die Ameisen; MARGGRAF, ARVIDSON u. OEHRN, HERMBSTÄDT und RICHTER untersuchten die Säure genauer. FOURCROY u. VAUQUELIN erklärten sie für ein Gemisch aus Essigsäure und Aepfelsäure,

eine nachher von Süersen und von Gehlen gründlich widerlegte Behauptung. Berzelius, Göbel, Döbereiner, Liebig und Pelouze lehrten ihre wichtigsten Verhältnisse kennen.

Vorkommen. In den Ameisen, besonders in *Formica rufa,* jedoch nicht in deren Eiern. — Im käuflichen Terpenthinöl, demselben durch Schütteln mit Wasser zu entziehen. Wiggers (*Ann. Pharm.* 34, 235). Ohne Zweifel darin durch Oxydation an der Luft gebildet, dem Oele saure Reaction ertheilend, bei dessen Destillation mit Wasser als wässrige Säure übergehend. Weppen (*Ann. Pharm.* 41, 294). Beim Aufbewahren des Terpenthinöls in Bleigefässen Krystalle von ameisensaurem Bleioxyd erzeugend. Laurent (*Rev. scientif.* 10, 126; auch *J. pr. Chem.* 27, 316). In den Nadeln von *Pinus Abies*, etwas reichlicher in den abgefallenen als in den frisch getrockneten grünen. Aschoff (*N. Br. Arch.* 40, 274). Im Kiefernreisig, welches zur Unterstreu diente, und, zu einem Düngerhaufen aufgeschichtet, mehrere Monate an der Luft stand, so reichlich, dass sich beim Oeffnen des Haufens ein sehr saurer Ameisengeruch entwickelte, daher wohl die Säure in den Ameisen von den faulenden Nadeln der *Pinus*-Arten herrühren möchte, da die Ameisen fast bloss in diesen ihre Nester machen. Redtenbacher (*Ann. Pharm.* 47, 148). — Im Mineralwasser von Prinzhofen bei Straubing. Pettenkofer (*Kastn. Arch.* 7, 104). — Der Saft des *Sempervivum tectorum* liefert bei der Destillation eine Säure, welche gleich der Ameisensäure die edlen Metalle reducirt, jedoch mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag gibt, aus dem erst beim Erhitzen des Gemenges das Metall reducirt wird. Döbereiner (*Schw.* 63, 368).

Bildung. 1. Bei der Oxydation des Holzgeistes durch Luft bei Gegenwart von Platin, oder durch Salpetersäure. Dumas u. Peligot. 2. Beim Erhitzen von Holzgeist mit Kalk-Kalihydrat. Dumas u. Stas (IV, 224). — 3. Bei der Zersetzung von Chloroform, Bromoform oder Iodoform durch Kali. — 4. Bei der Zersetzung von Blausäure durch Kali oder stärkere Mineralsäuren. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 48, 395). Geiger (*Ann. Pharm.* 1, 44). — 5. Bei der Zersetzung der Oxalsäure durch Hitze. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 46, 218). — 6. Bei der Verbrennung von Aether oder Weingeist in der Lampe ohne Flamme. A. Connell (*Phil. Mag. J.* 11, 512). — 7. Bei der Darstellung des Iodoforms aus Weingeist, Iod und Kali. Bouchardat. — 8. Beim Einwirken der Luft auf die Lösung von Kali in Weingeist. A. Connell (*N. Ed. Phil. J.* 14, 231; auch *Schw.* 68, 15). — 9. Beim Erhitzen des Weingeistes mit Salpetersäure. Gaultier de Claubry (*J. Pharm.* 25, 764); Dalpiaz (*N. J. Pharm.* 5, 239). — 10. Bei der Zersetzung von Chloral oder Bromal durch wässriges Kali. Liebig. — 11. Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem Kali. Dumas. — 12. Beim Erhitzen von Leim mit wässriger Chromsäure. Schlieper (*Ann. Pharm.* 59, 1). — 13. Beim Aussetzen des Terpenthinöls an die Luft, oder beim Erhitzen desselben mit wässriger Chromsäure. Weppen (*Ann. Pharm.* 41, 294). — 14. Bei der Destillation von wässriger Weinsäure mit Braunstein. Döbereiner (*Gilb.* 71, 107). — 15. Beim Destilliren folgender Substanzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure: Weinsäure und Rohrzucker, Döbereiner (*Gilb.* 71, 107; *Ann. Pharm.* 3, 144); Stärkmehl, Wöhler (*Pogg.* 15, 307); Schleimsäure, Milchzucker, Stärkmehl, Holzfaser, *Althaea*-Wurzel, Fibrin, C. G. Gmelin (*Pogg.* 16, 55), Weingeist, C. G. Gmelin, Connell (*N. Ed. Phil. J.* 14, 240), Gm. (*Pogg.* 28, 508); Korksäure, Brandes (*N. Br. Arch.* 21, 319); Krümelzucker, der auch mit Schwefelsäure und Chromsäure oder Eisenoxyd Ameisensäure liefert. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 44). — Bei einigen

dieser Stoffe, z. B. beim Stärkmehl, geht mit der Ameisensäure ein stark riechendes flüchtiges Oel (Furfurol) über, welches beim Sättigen des Destillats mit einem fixen Alkali eine gelbe Färbung der Flüssigkeit bewirkt, aber beim Abdampfen der Lösung fortgeht oder zerstört wird. In diesem unreinen Destillate und in einem andern aus Stärkmehl, Braunstein und Salzsäure erhaltenen, glaubte TÜNNERMANN (*N. Tr.* 16, 1, 92; *Kastn. Arch.* 20, 198; *Pogg.* 15, 307) 2 eigenthümliche Säuren, die *Pyrogensäure* und die *Amylensäure*, gefunden zu haben. — Beim Weingeist geht neben der Ameisensäure kein solches Oel über, dagegen viel Essigsäure. — 16. Zucker, Stärkmehl, Gummi, Holzfaser, Getreidekörner und andere organische Substanzen geben viel mehr Ameisensäure, wenn sie mit Vitriolöl oder einem Gemische desselben mit einem gleichen Volum Wasser destillirt werden, als mit Schwefelsäure und Braunstein; denn durch diesen wird viel Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser zersetzt. Vor der Verkohlung geht das flüchtige Oel über, aber mit deren Eintritt farblose Ameisensäure. Phosphorsäure, Zweifachchlorzinn und andere wasserbildende Substanzen wirken wie die Schwefelsäure. EMMET (*Sill. amer. J.* 32, 140; auch *J. pr. Chem.* 12, 120). — Diese Angaben fanden ERDMANN (*J. pr. Chem.* 12, 124) und STENHOUSE (*Phil. Mag. J.* 18, 122; auch *Ann. Pharm.* 35, 301) richtig. — 17. Beim Erhitzen von Leinöl mit Vitriolöl geht, neben schwefliger Säure, viel Ameisensäure über. SACC (*Ann. Pharm.* 51, 214).

Durch die Destillation von Aloë mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhielt ED. SIMON (*N. Br. Arch.* 29, 186) ein Destillat, welches gleich der Ameisensäure die Silbersalze reducirte, aber mit Bleioxyd Krystalle gab, von denen des ameisensauren Bleioxyds verschieden. — Beim Verwittern der Strahlkieshaltenden Braunkohle entwickelt sich oft ein starker Geruch nach Ameisensäure. ANTHON (*Repert.* 88, 105). — 4 At. Eisenfeile mit 1½ At. Tartersäure ($C^8H^6O^{12}$) destillirt, ertheilt dem vorgeschlagenen Wasser den Geruch nach Ameisen und die Eigenschaft, Metalloxyd zu reduciren. ARTUS (*J. pr. Chem.* 12, 251). — Bei der trocknen Destillation des Weinsteins entsteht nach GÖBEL (*N. Tr.* 10, 1, 34) Ameisensäure. [Nicht hinreichend erwiesen.]

Darstellung. 1. Im wasserhaltigen Zustande.

a. *Aus Ameisen.* — Man destillirt die zerstossenen rothen Ameisen, oder ihren ausgepressten Saft, sättigt das Destillat mit Kali, Natron, Bleioxyd oder Kupferoxyd, dampft es ab, wobei neben dem Wasser auch das flüchtige Oel der Ameisen entweicht, und destillirt den Rückstand oder das durch Umkrystallisiren gereinigte ameisensaure Salz mit verdünnter Schwefelsäure. *α.* MARGGRAF destillirt die Ameisen mit Wasser, bis die Hälfte übergegangen ist, und destillirt aus der durch Auspressen des Rückstandes erhaltenen Flüssigkeit die stärkere Säure über. — *β.* ARVIDSON wäscht die Ameisen in einem Beutel mit kaltem Wasser ab, zieht sie wiederholt mit kochendem aus, presst sie aus und destillirt die erhaltenen Flüssigkeiten. — *γ.* HERMBSTÄDT destillirt den aus den lebendigen Ameisen ohne Wasserzusatz ausgepressten Saft. — *δ.* RICHTER, so wie SÜERSEN, destillirt die Ameisen mit 2 bis 3 Maass Wasser so lange, bis das Destillat brenzlich zu werden anfängt; den Rückstand in der Retorte, der noch Ameisensäure enthält, sättigt SÜERSEN mit kohlensaurem Kali; hierauf filtrirt er, fällt Unreinigkeiten durch etwas ameisensaures Bleioxyd, filtrirt, dampft ab, und destillirt mit Schwefelsäure. — *ε.* BERZELIUS destillirt die zerquetschten Ameisen mit Wasser, wo ein Theil der Säure übergeht; er presst ausserdem den Rückstand aus, digerirt ⅓ des Safts, der besonders Aepfelsäure und Ameisensäure enthält, mit Bleioxyd, und die andern ⅔ mit kohlensaurem Kalk; hierauf fällt er die Aepfelsäure in letzterer Lösung durch die erstere bleihaltige Lösung, filtrirt, dampft ab und destillirt mit Schwefelsäure. — *ζ.* GEHLEN neutralisirt den Ameisensaft mit kohlensaurem Kali, welches er in schwachem Ueberschuss

zusetzt, fällt thierische Theile durch etwas in Ueberschuss zugesetztes schwefelsaures Eisenoxyd, filtrirt, fällt das überschüssige Eisensalz durch kohlensaures Kali, und destillirt die zur Syrupdicke abgedampfte Flüssigkeit mit Schwefelsäure. — η. GÖBEL sättigt den ausgepressten und vom Oele getrennten Saft mit Kali, dampft ab, und destillirt den schwarzbraunen Rückstand mit $\frac{1}{2}$ Vitriolöl und $\frac{1}{2}$ Wasser.

Man sättigt die auf eine dieser Weisen erhaltene sehr verdünnte Säure mit kohlensaurem Kali, RICHTER, SÜERSEN, Natron, LOWITZ, GEHLEN, oder Kupferoxyd, GEHLEN, und destillirt den eingetrockneten Rückstand, oder beim Kupferoxyd die durch wiederholtes Krystallisiren gereinigten Krystalle, mit Vitriolöl, RICHTER, GEHLEN, oder mit einem Gemisch aus 1 Th. Vitriolöl und $\frac{1}{2}$ Wasser, SÜERSEN, oder mit gepulvertem doppelt schwefelsauren Kali, LOWITZ. — Bei zu wenig vorhandenem Wasser wird ein grosser Theil der Ameisensäure zersetzt, daher die Destillation mit Vitriolöl unpassend ist. — Beigemischte schweflige Säure wird durch längere Digestion mit Mennige entzogen; eben so (vom kohlensauren Kali) beigemischte Salzsäure durch Mennige oder besser durch Silberoxyd. GÖBEL.

b. *Aus Tartersäure.* — Man destillirt 10 Th. Weinsäure mit 14 Th. Braunstein und 30 bis 45 Th. Wasser aus einer geräumigen Retorte. DÖBEREINER.

c. *Aus Zucker oder Stärkmehl mit Braunstein und Schwefelsäure.* — α. Man erhitzt die Lösung von 1 Th. Zucker in 2 Th. Wasser mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. feingepulvertem Braunstein in einer Kupferblase, welche wegen des leichten Uebersteigens das 15fache Volum von dem des zu destillirenden Gemenges haben muss, bis zu 60°, fügt dann allmälig unter beständigem Umrühren das Gemisch von 3 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser einem Drittel nach hinzu, wo sich sogleich, mit Ameisensäuredampf beladenes, kohlensaures Gas mit Heftigkeit entwickelt, daher man schnell Helm und Kühlrohr aufsetzt, und erst, wann die heftige Einwirkung vorüber ist, die übrigen 2 Drittel der verdünnten Schwefelsäure unter Umrühren zufügt und allmälig fast bis zur Trockne destillirt. Man sättigt das wasserhelle Destillat, welches noch flüchiges Oel (Furfurol) enthält, mit Kreide (das Destillat von 100 Th. Zucker sättigt 31 bis 38 Th. Kreide), und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab, oder, wenn man die Säure erhalten will, sättigt man das Destillat mit kohlensaurem Natron, dampft ab und destillirt 7 Th. des trocknen Rückstandes mit einem Gemisch von 70 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 3, 144). — Dieses Verfahren ist sehr gut, nur ist der Ameisensäure etwas Essigsäure beigemischt; man sättige daher das Destillat, statt mit kohlensaurem Natron, in der Wärme mit kohlensaurem Bleioxyd, und dampfe zum Krystallisiren ab; das löslichere essigsaure Bleioxyd bleibt vorzugsweise in der Mutterlauge; das erhaltene ameisensaure Bleioxyd destillire man mit einem Gemisch von Vitriolöl und Wasser zu gleichen Theilen. GÖBEL (*Schw.* 67, 78).

β. Man mengt 1 Th. Stärkmehl mit 4 Th. feingepulvertem Braunstein und 4 Wasser in einer Kupferblase, fügt hierzu nach und nach unter beständigem Umrühren 4 Th. Vitriolöl, erhitzt die Blase durch Strohfeuer so weit, dass der Inhalt sich aufzublähen anfängt, versieht sie dann mit Helm und Kühlrohr und destillirt, bis $4\frac{1}{2}$ Th. Flüssigkeit übergegangen sind. Diese hat bei 10° 1,025 spec. Gewicht, und sättigt 10,6 Proc. trocknes kohlensaures Natron. Destillirt man statt in einer Blase in einer Retorte, so nimmt man, um das Uebersteigen zu verhüten, auf 1 Th. Stärkmehl bloss 3,7 Braunstein, 3 Wasser

und 3 Vitriolöl; doch muss die Retorte das 10fache Volum des Gemenges haben. So erhält man 3,35 Th. Destillat von 1,042 spec. Gewicht, welches 15 Proc. trocknes kohlensaures Natron neutralisirt. — Das aus der Blase so wie das aus der Retorte erhaltene Destillat ist durch eine weisse Substanz milchig getrübt, und hält, wenn die Destillation zu weit getrieben war, schweflige Säure. Man sättigt es mit kohlensaurem Kalk, fügt etwas Kalkmilch im Ueberschuss hinzu, um den löslichen sauren schwefligsauren Kalk in unlöslichen neutralen zu verwandeln, dampft das Filtrat zur Trockne ab, und destillirt 10 Th. von diesem ameisensauren Kalk entweder mit 8 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser, wodurch 9 Th. Ameisensäure von 1,075 spec. Gewicht erhalten werden; oder mit 8 Th. Vitriolöl und $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser, wodurch eine sehr concentrirte Säure erhalten wird. — Die concentrirteste, auf diesem Wege darstellbar, erhält man, wenn man 18 Th. feingepulvertes ameisensaures Bleioxyd mit 6 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser in einem wässrigen Chlorcalciumbade destillirt. Das Destillat hat 1,110 spec. Gewicht bei 10°. LIEBIG.

d. *Aus Zucker, Stärkmehl oder Holzfaser und Schwefelsäure.* — Man erhitzt in einer Glasretorte 1 Maass Vitriolöl mit 1 Maass Wasser und 1 Maass Roggen, Weizen oder Hafer in ganzen Körnern, oder grob zerstossenem Mais bis zum Kochen, fügt, sobald die Masse durch und durch geschwärzt ist, noch 1 Maass Wasser hinzu, destillirt, bis 1 Maass Destillat erhalten ist, setzt wieder 1 Maass Wasser zum Rückstande, und destillirt wieder bei gewechselter Vorlage. Das erste Destillat ist concentrirte Ameisensäure, meistens frei von schwefliger Säure, das zweite Destillat ist sehr verdünnte, oft schweflige Säure haltend. Diese entzieht man durch kurzes Schütteln mit Bleihyperoxyd in der Kälte. — Die Masse bläht sich wegen der körnigen Gestalt der organischen Substanzen weniger auf, daher man keiner so grossen Gefässe bedarf. EMMET (*Sill. amer. J.* 32, 140). — Die Verkohlung erfolgt schon vor dem Sieden, daher dieses nicht abgewartet zu werden braucht. Beim Zusatz des Wassers steigt die heisse Masse über, daher man sie vorher erkalten lassen muss. Ueberhaupt erfolgt das Aufblähen und Uebersteigen sehr leicht bei schwacher Temperaturerhöhung, daher die Retorte wenigstens 5mal so viel halten muss, als die Masse beträgt. Das Destillat hält neben der Ameisensäure keine Essigsäure, aber Furfurol, welches sich durch Aether entziehen lässt. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 12, 124). — Wie EMMET, verfährt zur Darstellung des Furfurols und der Ameisensäure STENHOUSE (*Phil. Mag. J.* 18, 122; auch *Ann. Pharm.* 35, 301), nur dass er, statt der Getreidekörner, Weizenmehl, Sägespäne oder Spreu anwendet.

e. *Aus Oxalsäure.* Man destillirt ein inniges Gemenge von Oxalsäure und sehr feinem Quarzsand in einer Glasretorte, und befreit das Destillat durch mehrmalige Rectification von der beigemischten Oxalsäure. So erhält man die Ameisensäure sehr rein und sehr concentrirt. GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 130).

2. *Im wasserfreien Zustande.* — Man bringt gepulvertes, in der Wärme getrocknetes ameisensaures Bleioxyd in eine lange, 4 bis 6 Linien weite Glasröhre, deren eines Ende in eine dünne, abwärts gekehrte, und in eine kleine Vorlage gesenkte Spitze ausgezogen ist, leitet in das andere Ende der Röhre Hydrothiongas, durch

Chlorcalcium getrocknet, bis zur völligen Zersetzung des Bleisalzes, bewirkt durch gelindes Erwärmen der Röhre, dass die Ameisensäure in die Vorlage übergeht, und befreit die Säure durch einmaliges Aufkochen von dem absorbirten Hydrothion. Erhitzt man die Röhre zu stark, so mischen sich der Säure schwefelhaltende Zersetzungsproducte bei. LIEBIG. — BINEAU (*Compt. rend.* 19, 769) leitet durch das Destillat trocknes kohlensaures Gas, um das Hydrothion zu entfernen, und rectificirt es unter Beseitigung des zuerst übergehenden, noch nach Hydrothion riechenden Theils.

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure erstarrt bei — 1° in glänzenden Blättern, die bei + 1° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,2353 spec. Gewicht, bei 98,5° siedend (bei 27 Z. 10 L. Luftdruck). LIEBIG. — Dampfdichte bei 111 bis 118° = 2,125 bis 2,14. BINEAU (*Compt. rend.* 19, 769; auch *Pogg.* 65, 424; *Compt. rend.* 23, 416), (vgl. IV, 50, oben). — Sie raucht schwach an der Luft, riecht durchdringend sauer, und wirkt so ätzend, dass ein Tropfen auf einer weichen Stelle der Haut unerträgliche Schmerzen, Anschwellung und weisse Färbung der Stelle, dann unter Zusammenziehung derselben ein schmerzhaftes Geschwür hervorbringt. LIEBIG. Die verdünnte Säure riecht eigenthümlich stechend sauer, und schmeckt rein sauer.

Nach BERZELIUS				Maass	Dichte
2C	12	26,09	C-Dampf	2	0,8320
2H	2	4,35	H-Gas	2	0,1386
4O	32	69,56	O-Gas	2	2,2186
$C^2H^2O^4$	46	100,00	Säuredampf	2	3,1892
				1	1,5946

Die Radicaltheorie betrachtet diese wasserfreie Ameisensäure $C^2H^2O^4$ als *Ameisensäurehydrat* = HO,C^2HO^3, und nimmt daher noch eine *hyp. trockne Ameisensäure* = C^2HO^3 = $\bar{F}$ oder $\dddot{Fo}$ an, welche wiederum als eine Verbindung des hypothetischen *Formyls*, C^2H, mit 3 O betrachtet wird.

Zersetzungen. 1. Die Dämpfe der siedenden wasserfreien Säure lassen sich an der *Luft* entzünden und verbrennen mit matter blauer Flamme. LIEBIG. — Platinmohr, an der Luft mit wässriger Ameisensäure wiederholt befeuchtet, bewirkt unter Wärmeentwicklung und Zischen deren langsame Verbrennung zu Wasser und Kohlensäure. War der Mohr schon zuvor an der Luft mit Sauerstoff beladen, so oxydirt er kleine Mengen der Säure auch bei abgehaltener Luft. Platinschwamm mit Ameisensäure, welche nur 1 bis 3 At. Wasser hält, schwach befeuchtet, erhitzt sich an der Luft fast augenblicklich bis zum Glühen, unter Bildung von Wasser und Kohlensäure. DÖBEREINER (*Mag. Pharm.* 14, 10; — *Pogg.* 36, 308; — *Ann. Pharm.* 14, 10; 17, 67 und 53, 145; — *J. pr. Chem.* 1, 76). — 2. *Chlor* zersetzt die Säure und ihre Salze nach einiger Zeit völlig in Kohlensäure und Salzsäure. CLOEZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 17, 297). — $C^2H^2O^4 + 2Cl = 2CO^2 + 2HCl$. — 3. *Salpetersäure* zersetzt die Ameisensäure. ARVIDSON. — 4. Wässrige *Iodsäure* oder *Ueberiodsäure* wirkt beim Kochen heftig auf die Ameisensäure ein, unter Entwicklung von Kohlensäure und Iod. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 258). Nahe bei 100° verwandelt die wässrige Iodsäure die Ameisensäure in 20 Minuten vollstän-

dig in Wasser und Kohlensäure; aber eine Spur Blausäure hindert die Zersetzung selbst beim Kochen. MILLON (*Compt. rend.* 19, 271).

5. *Vitriolöl* zersetzt die Ameisensäure und deren Salze bei gelindem Erwärmen ohne alle Schwärzung unter Aufbrausen in Wasser und Kohlenoxydgas. DÖBEREINER. — $C^2H^2O^4 = 2HO + 2CO$.

6. Die Ameisensäure reducirt die *Oxyde* der *edlen Metalle* unter Bildung von Wasser und Kohlensäure. — Sie reducirt das Quecksilberoxyd beim Erwärmen unter starkem Aufbrausen; aus salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd fällt sie beim Kochen das metallische Quecksilber, aus der Lösung des Einfachchlorquecksilbers fällt sie beim Kochen Halbchlorquecksilber. GÖBEL, DÖBEREINER. — Quecksilberoxyd, mit einem concentrirten Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure gekocht, löst sich unter Aufbrausen als essigsaures Quecksilberoxydul, welches beim Erkalten krystallisirt, während sich das Oxyd in reiner Essigsäure als solches löst. CONNELL (*N. Edin. Phil. J.* 14, 236; auch *Schw.* 68, 15). — Quecksilberoxyd, mit einer wässrigen Lösung von Chlorkalium und ameisensaurem Natron erhitzt, wird nicht zersetzt, aber beim Erhitzen mit Chlorkalium und freier Ameisensäure, und zwar entsteht unter starker Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von ameisensaurem Kali zwischen Mittelwärme und 80° (um so schneller, je wärmer) Kalomel in glänzenden Schuppen, dagegen bei anhaltendem Kochen metallisches Quecksilber. Eine heisse wässrige Lösung von Aetzsublimat mit ameisensaurem Kali oder Natron, 2—3 Stunden bei 70 bis 80° erhalten, setzt alles Quecksilber als Kalomel ab, dagegen bei anhaltendem Kochen in metallischem Zustande. BONSDORFF (*Pogg.* 33, 73). — Die Ameisensäure reducirt beim Erhitzen das Silberoxyd und seine in Wasser löslichen Salze; auf letztere wirkt das ameisensaure Natron noch kräftiger. GÖBEL, DÖBEREINER. — Die Lösungen von Gold, Platin und Palladium werden durch längeres Kochen mit der freien Ameisensäure, die sich allmälig verflüchtigt, nicht reducirt, aber vollständig durch ameisensaures Natron, welches theils Metallflittern, theils, beim Platin, einen sehr zündenden Mohr fällt. GÖBEL. — Die wässrige Säure verwandelt das Platinoxydul so wie das Platinoxyd-Natron unter starker Kohlensäureentwicklung in Platinmohr. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 180; *Schw.* 66, 289). — Sie reducirt beim Kochen das Einfachchlorplatin zu Metall. BERZELIUS (*Pogg.* 36, 8). — 7. Mit *Hyperoxyden* und verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in Wasser und Kohlensäure. LIEBIG.

8. Das ameisensaure Kali, mit überschüssigem *Kalihydrat* mässig erhitzt, bildet unter Entwicklung von Wasserstoffgas oxalsaures Kali. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 73, 220); DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 123). — $2C^2HKO^4 = C^4K^2O^8 + 2H$.

Verbindungen. A. Mit Wasser. — *Wässrige Ameisensäure.* — Die wasserfreie Säure mischt sich mit Wasser ohne Wärmeentwicklung und unter Verminderung ihrer Dichte. Ein Gemisch von 1 At. Säure und 1 At. Wasser aus 18 Th. Bleisalz, 6 Vitriolöl und 1 Wasser erhalten (IV, 230), hat 1,110 spec. Gew. bei 10°, gefriert noch nicht bei — 15°, siedet bei 106°, wirkt eben so ätzend, wie die wasserfreie Säure, und auch ihr Dampf lässt sich entzünden. LIEBIG. — Die Säure von 1,1168 spec. Gew. gibt ohne Wärmeentwicklung mit 1 Th. Wasser ein Gemisch von 1,060 und mit 3 Th. Wasser von 1,0296 spec. Gewicht, also geringe Verdichtung. GEHLEN.

B. Mit Salzbasen. — Die Affinität der Ameisensäure zu den Basen ist nach ARVIDSON grösser, als die der Essigsäure. Man erhält die *ameisensauren Salze, Formiates,* durch Auflösen der reinen

oder kohlensauren Basen in der wässrigen Säure und Abdampfen. Die Salze der fixen Alkalien, bei abgehaltener Luft geglüht, lassen, durch etwas Kohle geschwärztes, kohlensaures Alkali, indem sich brennbares Gas, wohl Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas, entwickelt. $C^2HKO^4 = KO,CO^2 + CO + H$. — Die Salze des Urans, Wismuths, Zinks, Cadmiums, Bleis, Kobalts, Nickels und Kupfers lassen beim Glühen das regulinische Metall, welches bei stärkerem Glühen Metallglanz annimmt. GÖBEL. — Ohne Zweifel entweicht hierbei Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd. $C^2HMO^4 = HO + CO + CO^2 + M$. — Vitriolöl zersetzt die ameisensauren Salze beim Erwärmen in schwefelsaures Salz, Wasser und sich entwickelndes Kohlenoxydgas. $C^2HKO^4 + 2SO^3 = KO,SO^3 + HO,SO^3 + 2CO$. — Platinmohr, mit einem gelösten ameisensauren Alkali befeuchtet, verwandelt es in kohlensaures. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 14). — Die wässrige Lösung der ameisensauren Salze reducirt in der Wärme unter Kohlensäureentwicklung die in Säuren gelösten edlen Metalle, z. B. Quecksilber und Silber (IV, 232). — Alle ameisensaure Salze lösen sich im Wasser. Ihre wässrige Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen ein dunkelgelbrothes Gemisch.

Ameisensaures Ammoniak. — Rectanguläre, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen, federartig vereinigt. GÖBEL. Von frischem, stechendem Geschmack, und ohne giftige Wirkung. PELOUZE. — Zerfällt bei raschem Erhitzen in einer Retorte in Blausäure und Wasser. DÖBEREINER (*Repert.* 15, 425). — $NH^3,C^2H^2O^4 = C^2NH + 4HO$. — Allmälig erhitzt, schmilzt das Salz bei 120°, ohne Wasser zu verlieren, entwickelt bei 140° wenig Ammoniak, und zersetzt sich dann bei 180° grösstentheils in Blausäure und Wasser, während nur wenig Salz unzersetzt verdampft. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 48, 399; auch *Ann. Pharm.* 2, 87). Um die Zersetzung vollständig zu machen, leite man den Dampf des im verschlossenen Ende einer gekrümmten Röhre erhitzten Salzes durch einen stärker erhitzten Theil der Röhre. LIEBIG. — Die wässrige Lösung, in einer verschlossenen Flasche ½ Jahr dem Lichte dargeboten, wird unter Bildung vieler Flocken alkalisch reagirend. HORST (*Br. Arch.* 4, 257). — Das Salz löst sich leicht in Wasser.

Ameisensaures Kali. — Krystallisirt schwierig. Schmilzt in der Wärme zu einer Flüssigkeit, die kein Wasser mehr enthält, aber erst beim Erkalten fest wird, ARVIDSON, SÜERSEN. Krystallisirt in weissen durchscheinenden Würfeln, die kein Krystallwasser halten, und die beim Erhitzen zuerst verknistern, dann sich schwärzen. WINCKLER (*Repert.* 31, 456). Schmeckt salzig, bitter, ARVIDSON; zuerst fast kaustisch, dann kühlend, WINCKLER. — Hält nach RICHTER 61,09 Proc. Kali. — Liefert bei der trocknen Destillation kohlensaures Kali und ein fast gar nicht saures Destillat. MARGGRAF. Entwickelt zuerst unzersetzte Säure, dann unter plötzlichem Aufblähen Kohlenoxydgas, welches fortbrennt, bis alle Säure zerstört ist. GÖBEL. Zerfliesst an der Luft. MARGGRAF.

Ameisensaures Natron. — Rhombische Tafeln mit zugeschärften Seitenflächen, oder platte 4seitige Säulen, GÖBEL; von salzig bitterm Geschmack, ARVIDSON, GEHLEN. Das krystallisirte Salz

schmilzt im Krystallwasser, verliert dieses unter starkem Aufblähen, und erstarrt dann zu perlglänzendem trocknen Salz, welches beim Glühen 36,6 Proc. reines [?] Natron lässt. GÖBEL. Liefert im Feuer kein saures Destillat; in 2 Th. Wasser löslich, ARVIDSON; zerfliesslich, GÖBEL.

Trocken			GEHLEN	RICHTER		Krystallisirt		GÖBEL
NaO	31,2	45,75	48,3	58,34	NaO	31,2	36,20	36,6
C^2HO^3	37	54,25	51,7	45,66	C^2HO^3	37	42,92	43,4
					2 Aq	18	20,88	20,0
C^2HNaO^4	68,2	100,00	100,0	100,00	+ 2Aq	86,2	100,00	100,0

Ameisensaurer Baryt. — Durchsichtige starkglänzende Säulen, dem 2- u. 2-gliedrigen System angehörend. Gerad rhombische Säulen, an den scharfen Seitenkanten mit 2 t-Flächen abgestumpft und mit 2 auf die stumpfen Seitenkanten gesetzten y-Flächen zugeschärft; u' : u = 75° 30'; y : y = 82°. BERNHARDI. Bitter, luftbeständig, ARVIDSON; auch in der Wärme verwitternd, GEHLEN. Bräunt sich im Feuer mit dem Geruch nach gebranntem Zucker; löst sich in 4 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. ARVIDSON.

	Krystallisirt		RICHTER	GEHLEN	GÖBEL
BaO	76,6	67,43	68,56	68,75	67,74
C^2HO^3	37	32,57	31,44	31,25	32,26
C^2HBaO^4	113,6	100,00	100,00	100,00	100,00

Ameisensaurer Strontian. — Durchsichtige, gerade abgestumpfte, 6seitige Säulen, 4 At. Wasser haltend, beim Erhitzen zuerst undurchsichtig werdend, dann zu einem weissen Pulver zerfallend. GÖBEL.

Ameisensaurer Kalk. — Durchsichtige gedrückte 6seitige Säulen mit zugespitzten Endflächen, SÜERSEN; auch abgestumpfte Oktaeder und Dodekaeder, GÖBEL; von salzig bitterlichem Geschmack, unter Verlust sämmtlichen Wassers an der Luft verwitternd, GÖBEL. Knistert auf Kohlen; liefert bei der trocknen Destillation keine Säure. Löst sich in 8 Th. kaltem Wasser (in 10 Th. Wasser von 19°, GÖBEL), nicht in Weingeist. ARVIDSON.

Ameisensaure Bittererde. — Nach RICHTER sehr kleine Würfel; nach ARVIDSON durchsichtige, büschelförmig zusammengehäufte feine Nadeln, von erst scharfem, dann bitterlichem Geschmack; luftbeständig, SÜERSEN. Sie verlieren im Wasserbade nicht an Gewicht, GÖBEL; sie schwellen im Feuer auf, werden erst schwarz, dann zu weisser kohlensaurer Bittererde, BERGMAN. — Sie lösen sich in 13 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. ARVIDSON.

	Krystallisirt		RICHTER	GÖBEL
MgO	20	35,09	37,58	35,55
C^2HO^3	37	64,91	62,42	64,44
C^2HMgO^4	57	100,00	100,00	100,00

Ameisensaures Ceroxydul. — Weisses Krystallpulver, welches sein halbes At. Wasser noch nicht bei 250° verliert. Im verschlossenen Gefäss geglüht, lässt es keineswegs Metall, wie GÖBEL angibt; an der Luft geglüht, wird es erst gelb, dann zu Ceroxyd. Es löst sich sehr schwierig in Wasser. BERINGER (*Ann. Pharm.* 42, 144). — Röthlichweisses Krystallpulver; verliert bei 120° all sein Krystall-

wasser, geräth bei 200°, ohne zu schmelzen, in eine Art von staubigem Kochen, und verwandelt sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, ohne Schwärzung, in kohlensaures Ceroxydul, dann bei starkem Erhitzen in gelbes Ceroxyd-Oxydul. LIEBIG.

			BERINGER
2 CeO	108	56,55	56,77
2 C^2HO^3	74	38,74	38,92
1 Aq	9	4,71	4,31
$2C^2HCeO^4$,Aq	191	100,00	100,00

Ameisensaure Alaunerde. — Lässt sich auch durch Fällung des ameisensauren Baryts mit schwefelsaurer Alaunerde im richtigen Verhältniss, und Abdampfen des Filtrats erhalten. Krystallisirt schwierig. LIEBIG. Gummiartig, schmeckt scharf und herb, nach dem Abdampfen wenig in Wasser löslich. ARVIDSON, RICHTER. Schmeckt süsslich herb, röthet schwach Lackmus; wird an der Luft feucht, löst sich in kaltem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit; löst sich auch in heissem Wasser, aber unter augenblicklicher Fällung aller Alaunerde. GÖBEL. Die Lösung des reinen Salzes trübt sich nicht beim Erhitzen, aber bei Gegenwart von schwefelsaurem Kali gibt sie einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. LIEBIG.

Ameisensaure Thorerde. — Die Lösung des Thorerdehydrats in wässriger Ameisensäure liefert beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, welche sich in kochendem Wasser klar lösen, aber in kaltem unter Rücklassung eines basischen Salzes, während die Flüssigkeit sauer ist. Weingeist löst nur wenig. BERZELIUS.

Ameisensaures Vanadoxyd. — Die blaue Lösung des Oxydhydrats in der wässrigen Säure lässt beim Verdunsten an der Luft eine blaue undurchsichtige Salzmasse, leicht in Wasser löslich. Die Lösung behält, falls sie freie Säure hält, an der Luft ihre blaue Farbe; war aber die überschüssige Säure zuvor durch Abdampfen entfernt, so färbt sich die Lösung in 12 Stunden dunkelgrün. — Lässt man eine dünne Schicht der Lösung an der Luft verdunsten, so bleibt ein violetter Rückstand, der sich nur unvollständig in Wasser löst. BERZELIUS.

Von der *Vanadsäure* löst die Ameisensäure sehr wenig. BERZELIUS.

Ameisensaures Chromoxyd. — Die Lösung lässt beim Verdunsten eine grüne Salzmasse. BERLIN (*Berz.* Lehrb.).

Ameisensaures Uranoxydul. — Einfach-Chloruran gibt mit ameisensaurem Natron einen grünen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Natronsalzes mit grüner Farbe löst, und bei weiterem Zusatz von Chloruran nicht wieder erscheint. Aber beim Erhitzen trübt sich das Gemisch und setzt einen graugrünen Körper ab, der Uranoxydul und Ameisensäure hält. Die hiervon abfiltrirte farblose Flüssigkeit hält viel Ameisensäure und wenig Uran. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 34).

Ameisensaures Uranoxyd. — Nicht krystallisirbare, klebrige, an der Luft feuchtwerdende Masse. RICHTER.

Ameisensaures Manganoxydul. — Durch Auflösen des kohlensauren Oxyduls. Röthliche, fast geschmacklose, Lackmus nicht röthende Tafeln, in der Wärme zu einem weissen Pulver zerfallend, in 15 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich, ARVIDSON. Weisse, sehr kleine Säulen, von metallisch süssem Geschmack, 1 At. Wasser haltend, GÖBEL.

Die erhitzte Säure löst nicht das *Antimonoxyd*. GÖBEL.

Ameisensaures Wismuthoxyd. — Sich im Feuer schwärzende, im Wasser leicht lösende Krystalle. ARVIDSON.

Ameisensaures Zinkoxyd. — Durch Auflösen des Metalls oder Oxyds. Wasserhelle, luftbeständige Würfel, die im Feuer erst aufschwellen, dann mit stechendem Dampf fliessen und Zinkoxyd lassen, und die in Wasser schwierig (in 24 Th. von 19°, GÖBEL), in Weingeist nicht löslich sind. MARGGRAF, ARVIDSON.

	Krystallisirt		GÖBEL
ZnO	40,2	42,23	43,12
C^2HO^3	37	38,86	
2 Aq	18	18,91	
C^2HZnO^4,2Aq	95,2	100,00	

Ameisensaures Kadmiumoxyd. — Durch Auflösen des reinen oder kohlensauren Oxyds in der erwärmten Säure. Würfel und Rhombendodekaeder, von süsslich herbem Metallgeschmack. Sie entwickeln beim Erhitzen nur schwierig ihr Krystallwasser, und zersetzen sich dann plötzlich, 53,75 Proc. gelbbraunes Oxyd lassend. Leicht in Wasser löslich. GÖBEL.

	Krystallisirt		GÖBEL
CdO	64	53,77	53,75
C^2HO^3	37	31,10	
2 Aq	18	15,13	
C^2HCdO^4,2Aq	119	100,00	

Ameisensaures Zinnoxydul. — Theils weisses, unauflösliches, sich im Feuer anfangs schwärzendes Pulver; theils schwer trocknende Gallerte, aus der Weingeist ein weisses Pulver fällt. ARVIDSON.

Ameisensaures Zinnoxyd. — Wässriges Zweifachchlorzinn trübt sich mit ameisensaurem Natron erst beim Erhitzen, wird weiss und gallertartig, und nach einiger Zeit wird der Niederschlag krystallisch. LIEBIG. — Selbst die erhitzte Säure löst kein Oxyd des Zinns. GÖBEL.

Ameisensaures Bleioxyd. — Lebhaft glänzende, weisse, süss zusammenziehend schmeckende, dem Bleizucker ähnliche Säulen, MARGGRAF, ARVIDSON. — Die Krystalle halten kein Krystallwasser, BERZELIUS, LECANU (*J. Pharm.* 8, 552); sie halten 5,83 Proc. Wasser, welches sie bei 100° verlieren, GÖBEL. — Das Salz knistert heftig beim Erhitzen, schmilzt, schwillt auf, wird schwarz, und liefert als Destillat ein stinkendes, nicht saures Wasser. Es löst sich in 36 Th. kaltem Wasser, ARVIDSON, und fast gar nicht in Weingeist. Wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes in Wasser erzeugt Ameisensäure mit kaltem concentrirten Bleiessig strahlig vereinigte Nadeln von ameisensaurem Bleioxyd. DÖBEREINER.

	Krystallisirt		Berzelius	Lecanu	Göbel bei 100°
PbO	112	75,17	74,88	74,88	75,50
2 C	12	8,05	8,28		7,97
H	1	0,67	0,71		0,75
3 O	24	16,11	16,13		15,78
C^2HPbO^4	149	100,00	100,00		100,00

Ameisensaures Eisenoxydul. — Durch Auflösen des Hydrats. Die farblose Lösung bedeckt sich mit einem metallglänzenden Häutchen; beim Erhitzen trübt sie sich unter Abscheidung von Eisenoxydul [?] und Freiwerden von Ameisensäure, so dass sich kein festes Salz erhalten lässt. Göbel. — Das nach der Fällung des ameisensauren Baryts durch Eisenvitriol erhaltene farblose Filtrat setzt beim Abdampfen an der Luft gelbes basisches Oxydsalz ab. Liebig.

Ameisensaures Eisenoxyd. — Kleine, herbe, rothgelbe Nadeln, leicht in Wasser, schwierig in Weingeist löslich. Marggraf, Arvidson. Das frische Oxydhydrat löst sich nur wenig in Ameisensäure; die braungelbe, sehr saure, süsslichherb schmeckende Lösung lässt beim Abdampfen eine rothbraune, zerfliessliche Krystallmasse. Göbel. — Das dunkelgelbrothe Gemisch von ameisensaurem Natron und einem Eisenoxydsalz lässt beim Kochen fast alles Oxyd als basisches Salz fallen, so dass die Flüssigkeit freie Ameisensäure hält. Das ausgeschiedene *basische Salz* hält 76,125 Proc. Oxyd, also wohl 3 At. Eisenoxyd auf 2 At. Ameisensäure [oder vielmehr 2 : 1]. Bei der trocknen Destillation entwickelt es Kohlensäure, dann, höchst stechend riechende, Ameisensäure. Döbereiner (*J. pr. Chem.* 1, 371).

Ameisensaures Kobaltoxydul. — Rosenrothe undeutliche Krystalle; werden im Feuer erst blau, dann schwarz, lösen sich schwierig in Wasser, nicht in Weingeist. Arvidson.

Ameisensaures Nickeloxydul. — Grüne, büschelförmig zusammengehäufte Nadeln, die sich im Feuer erst gelb, dann schwarz färben. Arvidson.

Ameisensaures Kupferoxyd. — *a. Basisch.* Grünes, schwer lösliches Pulver. Arvidson.

b. Einfach. — Grünlichblaue, durchsichtige Säulen (ungefähr *Fig.* 65), von 1,815 spec. Gewicht, ein bläulichweisses Pulver gebend. Bernhardi u. Gehlen. Säulen des 2- u. 1-gliedrigen Systems (*Fig.* 96; spaltbar nach i). J. Müller (*Pogg.* 35, 472). — Die Krystalle verwittern in warmer Luft und verbrennen im Feuer mit grüner Flamme. Arvidson. Bei der trocknen Destillation schmelzen sie, werden nach Verlust des Wassers wieder trocken und dunkler blau, entwickeln dann 2 Maass Kohlenwasserstoffgas [wohl 1 Maass Kohlenoxydgas und 1 M. Wasserstoffgas] gegen 1 kohlensaures Gas, und 32,7 Proc. saures, nicht ätherisches Destillat, unter Rücklassung von 28,5 Proc. reinem, nicht mit Kohle gemengten Kupfer. Gehlen. In 7 Th., Arvidson, in 8,4 Th., Gehlen, kaltem Wasser, mit blauer Farbe, und in 400 Th. 86-procentigem Weingeist löslich, Gehlen.

	Krystallisirt		Göbel	Gehlen
CuO	40	35,40	35,83	35,5
C^2HO^3	37	32,74	31,66	64,5
4 Aq	36	31,86	32,50	
C^2HCuO^4,4Aq	113	100,00	99,99	100,0

Ameisensaures Quecksilberoxydul. — Löst man Quecksilberoxyd in kalter wässriger Ameisensäure, welche 10 Proc. wasserfreie Säure hält, so erstarrt die Lösung bei gelindem Erwärmen auf einmal unter Aufblähen und Kohlensäurebildung zu einer glimmerartigen glänzenden Masse, indem sich das gebildete Oxydulsalz ausscheidet. — Zuerst bildet sich eine Lösung von ameisensaurem Quecksilberoxyd; aber beim Erwärmen zersetzen sich 4 At. dieses Salzes in 2 At. ameisensaures Quecksilberoxydul, 1 At. freie Ameisensäure und 2 At. Kohlensäure: $4C^2HHgO^4 = 2C^2HHg^2O^4 + C^2H^2O^4 + 2CO^2$. Weil hierbei wieder Ameisensäure frei wird, so kann die von den Krystallen des Oxydulsalzes getrennte Flüssigkeit wieder in der Kälte mit Quecksilberoxyd gesättigt werden, und gibt bei gelindem Erwärmen wieder Krystalle von Oxydulsalz. Erwärmt man die Oxydlösung zu stark, so werden die Krystalle durch beigemengtes Quecksilber grau, und bei noch stärkerem Erhitzen fällt statt der Krystalle bloss metallisches Quecksilber nieder. — Die Krystalle sind bei 30 bis 40° zwischen Fliesspapier zu trocknen. Sie sind zarte mikroskopische 4- und 6seitige Tafeln, schneeweiss, perlglänzend, fett anzufühlen, von anfangs salzigem, dann metallisch schrumpfendem Geschmack. Sie schwärzen sich im Lichte, besonders wenn sie feucht sind, langsamer im Dunkeln. Sie zersetzen sich durch den Stoss oder durch Erhitzen auf 100° in Quecksilber, Kohlensäure und Ameisensäure. $2C^2HHg^2O^4 = 4Hg + C^2H^2O^4 + 2CO^2$. — Beim Erhitzen im Löffel werden sie unter Zischen plötzlich zersetzt und lassen Quecksilber. Ihre wässrige Lösung setzt bei fortgesetztem Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung alles Quecksilber metallisch ab, und die Flüssigkeit hält reine Ameisensäure. (Nach obiger Gleichung.) — Die Krystalle lösen sich in 520 Th. Wasser von 17°, reichlicher in warmem, aber unter anfangender Zersetzung, nicht in Weingeist und Aether. Göbel (*N. Tr.* 6, 1, 190; *Schw.* 65, 155) — vgl. Liebig (*Pogg.* 24, 266 und *Ann. Pharm.* 3, 207).

	Krystallisirt		Göbel
Hg^2O	208	84,9	83,168
C^2HO^3	37	15,1	
$C^2HHg^2O^4$	245	100,0	

Der schwarze Niederschlag, welchen Ammoniak mit ameisensaurem Quecksilberoxydul gibt, hält nach Harff (*N. Br. Arch.* 5, 262) 3 At. Oxydul auf 1 At. ameisensaures Ammoniak.

Ameisensaures Quecksilberoxyd. — Die Lösung des Oxyds in kalter verdünnter Ameisensäure gibt anfangs mit Kali einen gelben, mit Ammoniak einen weissen Niederschlag, setzt übrigens, auch wenn sie kalt erhalten wird, in einigen Minuten Krystalle des Oxydulsalzes ab. Göbel. — Das feingeriebene Oxyd löst sich in der kalten wasserfreien Säure zu einem Syrup auf, welcher im Vacuum neben Vitriolöl zu einer weissen krystallisch körnigen, in Wasser löslichen Masse austrocknet. Diese zerfällt ebenfalls bei der geringsten Erwärmung unter Entwicklung von Kohlensäure und Freiwerden von Ameisensäure in weisses nadelförmiges ameisensaures Quecksilberoxydul. Liebig.

Lässt man die gemischten wässrigen Lösungen von 2 Th. ameisensaurem Kali und 3 Th. Cyanquecksilber verdunsten, so erhält man glänzende Schuppen, welche beim Erhitzen Cyan entwickeln, dann unter Schwärzung schmelzen, sich aufblähen und kohlensaures Kali lassen, und welche mit Vitriolöl unter Aufbrausen Kohlenoxyd und Blausäure entwickeln. Da sie 21,65 Proc. Kali und 47,41 Proc. Quecksilber, also von beiden ungefähr gleich viel Atome halten, so sind sie vielleicht eine Verbindung von 1 At. ameisensaurem Kali und 1 At. Cyanquecksilber. WINCKLER (*Repert.* 31, 459).

Ameisensaures Silberoxyd. — Durch Auflösen des kohlensauren Silberoxyds in der kalten wässrigen Säure. Durchsichtige, rhomboedrische Krystalle, die sich im Feuer mit Aufschwellen und hässlichem Geruch schwarz brennen, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. ARVIDSON. — Beim Mischen concentrirter Lösungen von neutralem salpetersauren Silberoxyd und schwach sauer reagirendem ameisensauren Kali fallen sogleich viele schneeweisse Krystalle nieder, die unter dem Mikroskop als rhombische 6seitige Tafeln erscheinen. Bei zu grosser Concentration gesteht das Gemisch zu einer käsigen Masse, bei zu geringer bleibt Alles gelöst. — Das Salz schwärzt sich sehr schnell im Lichte, und selbst im Dunkeln, besonders im feuchten Zustande, daher erscheinen die Krystalle nach dem Trocknen zwischen Papier bleigrau. GÖBEL. — Beim Erwärmen zersetzt sich das Salz sehr rasch in Metall, Kohlensäure und Ameisensäure. Durch wässriges Kali wird es augenblicklich und unter Erhitzung zersetzt. LIEBIG. — *Erhitzte* Ameisensäure löst kein Silberoxyd auf, sondern reducirt es. GÖBEL.

Schwefel-Formafer. C^2H^2,HS.

REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 71, 391; auch *Ann. Pharm.* 34, 26; auch *J. pr. Chem.* 19, 2 (1840). — CAHOURS. *Compt. rend.* 22, 366.

Hydrothion-Holznaphtha, Schwefelmethyl, Methylsulfür, Sulfhydrate de Methylène, Ether hydrosulfurique de l'esprit de bois.

Man bereitet weingeistiges Einfachschwefelkalium, indem man weingeistiges Kali in 2 Hälften theilt, die eine mit Hydrothiongas sättigt, und die andere hiermit vermischt, so dass eher etwas zu viel, als zu wenig Kali im Gemisch ist, weil ein Ueberschuss von Hydrothion nachtheilig sein würde. Durch dieses Gemisch, in einer tubulirten Retorte befindlich, leitet man das Gas des Chlor-Formafers bis zur Sättigung, und bewirkt dann durch gelinde Erwärmung die Destillation bei sehr gut abgekühlter Vorlage unter fortwährendem Durchleiten des Chlorformafer-Gases. Aus dem weingeistigen Destillat wird der Schwefel-Formafer durch Wasser nach oben geschieden. REGNAULT. — $C^2H^3Cl + KS = C^2H^3S + KCl$.

Sehr dünne Flüssigkeit, von 0,845 spec. Gew. bei 21°; siedet bei 41°; Dampfdichte = 2,115; Geruch höchst unangenehm. REGNAULT.

			REGNAULT		Maass	Dichte
2 C	12	38,71	39,39	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	9,68	9,85	H-Gas	3	0,2079
S	16	51,61		S-Dampf	$\frac{1}{6}$	1,1093
C^2H^2,HS	31	100,00		Aferdampf	1	2,1492

Also 1-atomiges Gas, wie bei den Aetherarten. REGNAULT.

Der Afer wird durch Chlor im Tageslichte rasch und unter Wärmeentwicklung und Salzsäure-Bildung in C^2HCl^2S umgewandelt, welche Verbindung nicht beständig ist, dann in der Sonne in C^2Cl^3S. — $C^2H^3S + 6Cl = C^2Cl^3S + 3HCl$. — Doch entsteht daneben auch Chlorschwefel und Zweifach-Chlorkohlenstoff. CAHOURS. — Wohl so: $C^2HCl^2S + 4Cl = C^2Cl^4 + HCl + SCl$.

Bisulfure de methyle. $C^2H^3S^2$.

CAHOURS (1846). *Ann. Phys. Chim.* 18, 257; Ausz. *Compt. rend.* 22, 362.

Darstellung. 1. Man leitet Chlor-Formafer-Gas durch weingeistiges Zweifach-Schwefelkalium. $C^2H^3Cl + KS^2 = C^2H^3S^2 + KCl$. — 2. Man destillirt ein Gemenge von methylschwefelsaurem Kalk und Zweifach-Schwefelkalium. $C^2H^3CaO^2,2SO^3 + KS^2 = KO,SO^3 + CaO,SO^3 + C^2H^3S^2$. Das gelbliche Destillat wird rectificirt, das dabei zwischen 110 und 112° Uebergehende durch Chlorcalcium getrocknet, und noch einmal theilweise destillirt.

Wasserhelle Flüssigkeit, stark das Licht brechend, von 1,046 spec. Gew. bei 18°. Kocht zwischen 116 und 118°. Dampfdichte bei 196° = 3,298. Riecht sehr anhaltend und unerträglich nach Zwiebeln.

			REGNAULT		Maass	Dichte
2 C	12	25,53	25,46	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	6,39	6,35	H-Gas	3	0,2079
2 S	32	68,08	67,90	S-Dampf	⅓	2,2186
$C^2H^3S^2$	47	100,00	99,71		1	3,2585

Also ist das Gas 1-atomig, wie die Aetherarten.

[Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht nicht der Kerntheorie; sollte sie ein Gemisch von gleichen Atomen C^2H^3S und $C^2H^3S^3$ sein?]

Die Verbindung lässt sich schon durch einen glühenden Körper entzünden, und verbrennt mit blauer Flamme und starkem Geruch nach schwefliger Säure. — Chlor wirkt heftig darauf ein, und bildet zuerst eine in bernsteingelben glänzenden rhombischen Tafeln krystallisirte Materie; diese wird aber durch mehr Chlor in eine erst gelbe, zuletzt rothe Flüssigkeit verwandelt, welche ein Gemisch von C^2Cl^3S und SCl ist. — Auch Brom bildet Substitutionsproducte. — Mässig starke Salpetersäure wirkt stark ein, und erzeugt Schwefelsäure und eine eigenthümliche Säure, welche mit Kali lange feine Nadeln, mit Baryt glänzende farblose Tafeln und mit Kalk und Bleioxyd lösliche und krystallisirbare Salze bildet. — Vitriolöl löst die Verbindung in der Kälte, zersetzt sie aber beim Erwärmen. — Durch Destillation über concentrirtem Kali wird sie nicht verändert.

Die Verbindung löst sich kaum in Wasser, ertheilt ihm jedoch seinen Geruch. Sie mischt sich nach allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether. CAHOURS.

Methylen-Mercaptan. $C^2H^4S^2 = C^2H^2,H^2S^2$.

GREGORY. *Ann. Pharm.* 15, 239 (1835).

Sulfhydrate de sulfure de methyle [*Feleforme*].

Man destillirt im Wasserbade unter guter Abkühlung 1 Th. einer

Lösung von methylschwefelsaurem Kalk mit 1 Th. einer Lösung von Hydrothionschwefelkalium (beide Lösungen haben 1,25 spec. Gew.) und befreit das Destillat durch Schütteln mit Kalilauge vom Hydrothion. $C^2H^3CaO^2,2SO^3 + KS,HS = C^2H^4S^2 + KO,SO^3 + CaO,SO^3$.

Flüssig; leichter als Wasser, siedet bei 21°, riecht dem Mercaptan ähnlich, nur viel unangenehmer.

Löst sich etwas in Wasser. — Gibt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag. — Gibt mit Quecksilberoxyd unter Ausscheidung von 1 At. Wasser eine weisse Verbindung, welche aus der Lösung in heissem Weingeist in glänzenden Blättern krystallisirt, die noch nicht bei 100° schmelzen. GREGORY.

Concentrirte Salzsäure, mit Zink und Schwefelkohlenstoff (oder einem Gemische von Schwefelkohlenstoff und Weingeist nach gleichen Theilen) zusammengestellt, entwickelt ein äusserst stinkendes Gas. R. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 267). — [Sollte dieses Gas $= C^2H^2,S^4$ sein, oder ein Gemenge von C^2H^2,S^2 mit 2 HS?]

Iod-Formafer. $C^2H^3J = C^2H^2,HJ$.

DUMAS u. PELIGOT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 29.

Iodmethyl, Hydriodate de methylène, Iodure de methyle [*Schalaforme*].

Man fügt zu der Lösung von 8 Th. Iod in 12 bis 15 Th. Holzgeist in einer tubulirten Retorte nach und nach 1 Th. Phosphor; da die ersten Antheile desselben heftige Erhitzung bewirken, so fügt man den übrigen Phosphor erst hinzu, wenn das Aufkochen vorüber ist. Hierauf schüttelt man das Gemisch, erhitzt es sogleich, und destillirt so lange, als Afer übergeht. Im farblosen Rückstande bleibt Phosphor, phosphorige Säure und Methylphosphorsäure. Aus dem übergegangenen Gemisch von Holzgeist und Afer wird letzterer durch Wasser gefällt, dann im Wasserbade über grosse Mengen von Chlorcalcium und Bleioxyd rectificirt.

Farblose Flüssigkeit von 2,257 spec. Gew. bei 22°; siedet bei 40 bis 50°; Dampfdichte = 4,883.

			DUM. PEL.		Maass	Dichte
2 C	12	8,51	9,0	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	2,13	2,2	H-Gas	3	0,2079
J	126	89,36	88,8	Iod-Dampf	1	8,7356
C^2H^2,HJ	141	100,00	100,0	Afer-Dampf	2	9,7755
					1	4,8877

Verbrennt schwierig, nur in der Flamme einer Lampe, unter reichlicher Verbreitung violetter Dämpfe. DUMAS u. PELIGOT.

Brom-Formafer. $C^2H^3Br = C^2H^2,HBr$.

BUNSEN (1843). *Ann. Pharm.* 46, 44.

Methylbromür [*Malaforme*].

Entwickelt sich bei gelindem Erhitzen des basischen Kakodylsuperbromids.

Farbloses Gas, von 3,155 spec. Gew. und schwach ätherischem Geruch, welches sich einige Grade unter — 17° zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit verdichtet.

				Maass	Dichte
2 C	12	12,63	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	3,16	H-Gas	3	0,2079
Br	80	84,21	Br-Dampf	1	5,5465
C^2H^2,HBr	95	100,00	Afer-Gas	2	6,5864
				1	3,2932

Das mit Sauerstoffgas gemengte Afer-Gas explodirt beim Entzünden heftig, unter Bildung von Kohlensäure, Wasser, Hydrobrom und freiem Brom; 100 Maass Afer-Gas liefern hierbei 104 M. kohlensaures. Das Gemenge mit Luft brennt mit gelblicher Flamme.

Das Gas wird kaum von Wasser und Aether absorbirt, dagegen sehr leicht von Weingeist. Bunsen.

Chlor-Formafer. $C^2H^3Cl = C^2H^2,HCl$.

Dumas u. Peligot (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 25; auch *Ann. Pharm.* 15, 17.
Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 71, 377; auch *Ann. Pharm.* 33, 328; auch *J. pr. Chem.* 19, 210.
Bunsen. *Ann. Pharm.* 46, 32.

Methylchlorür, Chlormethyl, Salz-Holznaphtha, salzsaurer Methylenäther, chlorwasserstoffsaures Methylen, Chlorhydrate de methylène, Chlorure de methyle, [Kalaforme].

Bildung und *Darstellung.* 1. Man erhitzt 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. Kochsalz und 3 Th. Vitriolöl, und sammelt das sich entwickelnde Gas über Wasser, welches die Unreinigkeiten, wie schweflige Säure, Holzgeist und Holzäther, zurückhält. Dumas u. Peligot. — 2. Das Chlor-Formafer entsteht auch beim Erhitzen von Kochsalz mit Methyl-Schwefelsäure. Dumas u. Peligot. $C^2H^4O^2,2SO^3+2NaCl = C^2H^3Cl+HCl+2(NaO,SO^3)$. — 3. Auch beim Erhitzen des basischen Kakodylsuperchlorids. Bunsen.

Farbloses Gas, sich bei — 18° nicht verdichtend, von 1,731 (1,763, Bunsen) spec. Gewicht. Riecht ätherisch (geruchlos, Bunsen), schmeckt süss; röthet, in Wasser gelöst, nicht Lackmus und fällt nicht Silberlösung. Dumas u. Peligot.

				Maass	Dichte
2 C	12	23,81	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	5,95	H-Gas	3	0,2079
Cl	35,4	70,24	Cl-Gas	1	2,4543
C^2H^2,HCl	50,4	100,00	Afer-Gas	2	3,4942
				1	1,7471

1. Das trockne Gas durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zersetzt sich, unter Absatz von etwas Kohle, in ein Gemenge von salzsaurem Gas und Forme-Gas (IV, 209), welches noch unzersetztes Gas des Chlor-Formafers hält. Dum. Pel. — 2. Das Gas verbrennt an der Luft mit weisser, grüngesäumter Flamme. 2 Maass desselben, mit überschüssigem Sauerstoffgas verpufft, verzehren von diesem etwas mehr als 3 Maass, und bilden 2 M. kohlensaures Gas, und ausserdem Wasser und Salzsäure mit wenig Chlor, sofern das überschüssige Sauerstoffgas dem salzsauren Gas ein wenig Wasserstoff entzieht. Dum. Pel. — 3. Das mit Chlorgas gemengte Afergas verbrennt bei Annäherung eines flammenden Körpers mit rother

Flamme. Bunsen. — Bei Mittelwärme wirkt das Chlorgas auf das Afergas im Tageslichte nicht ein, aber im Sonnenlichte verwandelt es dasselbe unter Salzsäurebildung zuerst in $C^2H^2Cl^2$, dann in C^2HCl^3, (Chloroform), dann in C^2Cl^4. Regnault. vgl. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 64, 328). — 4. Durch erhitztes Kalk-Kalihydrat geleitet, zersetzt sich das Afergas in Wasserstoffgas, Chlorkalium und ameisensaures Kali, welches sich dann weiter in kohlensaures Kali verwandelt. $C^2H^3Cl + 2KO + 2HO = C^2HKO^4 + KCl + 4H$. Dumas u. Stas (*Ann. Chim. Phys.* 73, 157; auch *J. pr. Chem.* 21, 377.) — 5. Kalium, im Gase erhitzt, verbrennt unter Abscheidung von Kohle zu Chlorkalium. Bunsen. — Wässriges Ammoniak oder Kali oder Vitriolöl wirkt weder auf das Gas, noch auf seine wässrige Lösung. Bunsen.

1 Maass Wasser verschluckt bei 16° 2,8 Maass dieses Gases. Dumas u. Peligot. — Weingeist verschluckt es äusserst reichlich, Aether etwas schwieriger. Bunsen.

Bichlor-Formafer. C^2H^2,Cl^2.

Regnault (1840). *Ann. Chim. Phys.* 71, 377; auch *Ann. Pharm.* 33, 328; auch *J. pr. Chem.* 19, 210.

Chlorhaltender Chlorwasserstoffäther des Holzgeists, Éther hydrochlorique de methylène monochloruré, [*Keforme*].

Man lässt Chlorgas auf Chlor-Formafergas, C^2H^3Cl, im Sonnenlicht in einer Glaskugel zusammentreten, welche links und rechts einen Tubulus hat, zum Einlassen der 2 Gase bestimmt, und unten in eine offene Spitze ausläuft, welche in die eine Mündung einer Woulfeschen Flasche befestigt ist, während die andere Mündung mittelst einer Schenkelröhre mit einer zweiten Woulfeschen Flasche, und diese mittelst einer zweiten Schenkelröhre mit einem Kolben verbunden ist. Die zweite Woulfesche Flasche ist mit Eis und der Kolben mit einer Kältemischung umgeben, um die sehr flüchtigen Zersetzungsproducte zu verdichten. Im Kolben verdichtet sich die Verbindung $C^2H^2Cl^2$ im reinen Zustande, während die 2 Woulfeschen Flaschen vorzüglich Chloroform, C^2HCl^3 halten. In der Kugel krystallisirt auch ein wenig Anderthalbchlorkohlenstoff, C^4Cl^6, wohl von Verfälschung des Holzgeists mit Weingeist herrührend.

Die Verbindung $C^2H^2Cl^2$ ist eine farblose Flüssigkeit von 1.344 spec. Gew. bei 18°; Siedpunct 30,5°; Dampfdichte 3,012. Sie riecht lebhaft, dem Oel des ölerzeugenden Gases ähnlich.

			Regnault		Maass	Dichte
2 C	12	14,15	13,85	C-Dampf	2	0,8320
2 H	2	2,36	2,43	H-Gas	2	0,1386
2 Cl	70,8	83,49	83,43	Cl-Gas	2	4,9086
C^2H^2,Cl^2	84,8	100,00	99,71		2	5,8792
					1	2,9396

Die Verbindung geht durch weitere Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte in C^2HCl^3, dann in C^2Cl^4 über. — Mit weingeistigem Kali gemischt, gibt sie nur einen geringen Niederschlag von Chlorkalium, und geht beim Erwärmen fast völlig unzersetzt über. Regnault.

Chlor-Formäther. C^2H^2,ClO.

REGNAULT (1839). *Ann. Chim. Phys.* 71, 396; auch *Ann. Pharm.* 34, 29; auch *J. pr. Chem.* 19, 271.

Chlor-Holzäther, Éther methylique monochloruré, [Nakaforme].

Man leitet das sich beim Erhitzen von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. Vitriolöl entwickelnde Holzäthergas, um es von schwefliger Säure und Kohlensäure zu befreien, erst durch Wasser, dann durch Kalilauge, dann durch eine lange Chlorcalciumröhre, hierauf durch eine zur Spitze ausgezogene Röhre in einen Ballon, welcher zur Seite an 2 entgegengesetzten Stellen einen Tubulus hat, und unten in eine offene Spitze ausläuft. Durch den andern Tubulus leitet man durch eine zugespitzte Röhre in den Ballon Chlorgas, welches zuvor mit Wasser gewaschen, und durch Vitriolöl entwässert wurde. Die beiden, die 2 Gase zuführenden Spitzen müssen im Ballon möglichst weit von einander entfernt sein, damit sich beide Gase erst berühren, nachdem sie sich mit der Luft und andern unthätigen Gasen gemengt haben, sonst erfolgt eine heftige Explosion, die den Apparat zerschmettert. Die nach unten gehende Spitze des Ballons leitet in einen Vorstoss, unter welchem sich eine Flasche mit Trichter befindet, jedoch in einer gewissen Entfernung, damit beim Springen des Ballons nicht auch die in der Flasche bereits angesammelte Flüssigkeit verloren geht. Der Ballon befindet sich im Tageslichte, nicht im Sonnenlichte. — Oft dauert es eine Stunde, bis die Gase auf einander zu wirken anfangen, dann geht aber die Verdichtung rasch von statten, unter reichlicher Entwicklung von salzsaurem Gas. — Die Gase müssen mässig rasch und im richtigen Verhältniss einströmen; färbt sich der Ballon durch überschüssiges Chlorgas gelb, so darf man den Strom des Holzäthergases nicht verstärken, damit sich nicht zu viel explosives Gemenge im Ballon anhäufe, und eine Explosion bewirke, sondern man muss durch Oeffnen des Chlorapparats den Chlorstrom aufhalten und warten, bis der mässige Strom des Holzäthergases die gelbe Färbung gehoben hat. Bei aller Vorsicht erfolgt bisweilen, wenn auch keine Verpuffung, doch bei überschüssigem Holzäthergas eine Entflammung mit rothem Lichte und Absatz von Kohle. Hier muss man das Eintreten der Gase unterbrechen, bis der Apparat erkaltet ist. — Die in der Flasche angesammelte Flüssigkeit, durch Destillation gereinigt, ist der Chlor-Formäther. REGNAULT.

Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit, von 1,315 spec. Gewicht bei 20°; siedet bei 105° und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Dampfdichte 3,908. Riecht erstickend und reizt zu Thränen, ganz wie Phosgen. — Zersetzt sich mit kaltem Wasser sehr langsam; der noch unzersetzt gebliebene Theil zeigt seine frühere Zusammensetzung. Geht durch weitere Einwirkung des Chlors in lebhaftem Lichte in C^2HCl^2O, dann in C^2Cl^3O über. REGNAULT.

			REGNAULT		Maass	Dichte
2 C	12	20,91	20,92	C-Dampf	2	0,8320
2 H	2	3,48	3,65	H-Gas	2	0,1386
Cl	35,4	61,67	61,53	Cl-Gas	1	2,4543
O	8	13,94	13,90	O-Gas	½	0,5546
C^2H^2,ClO	57,4	100,00	100,00		1	3,9795

Fluor-Formafer. C^2H^2,HF.

DUMAS u. PELIGOT. (1835.) *Ann. Chim. Phys.* 61, 193; auch *Ann. Pharm.* 15, 59.

Fluorwasserstoffsaures Methylen, Methylfluorür. Fluorhydrate de Methylène, [Flalaforme].

Man erwärmt Fluorkalium mit methylschwefelsaurem Kali gelinde in einem Glaskolben, und fängt das sich dabei entwickelnde Gas über Wasser auf, welches ihm die beigemengten Unreinigkeiten entzieht. — $C^2H^4O^2,2SO^3 + 2KF = C^2H^3F + HF + 2(KO,SO^3)$. — Farbloses Gas, von 1,186 spec. Gew. und angenehm ätherischem Geruch.

				Maass	Dichte
2 C	12	35,61	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	8,90	H-Gas	3	0,2079
F	18,7	55,49	F-Gas	1	1,2964
C^2H^2,HF	33,7	100,00	Aferdampf	2	2,3363
				1	1,1681

Das Gas verbrennt mit ähnlicher, nur blauerer Flamme, als der Weingeist, unter Verbreitung von flusssauren Nebeln. — Beim Verpuffen mit Sauerstoffgas verzehren 2 Maass des Afergases 3 Maass Sauerstoffgas und bilden 2 Maass kohlensaures. — 100 Maass Wasser absorbiren bei 15° 166 Maass dieses Gases. DUMAS u. PELIGOT.

Gepaarte Verbindungen.

Methyl-Kohlensäure. $C^2H^4O^2,2CO^2$.

DUMAS u. PELIGOT. (1840.) *Ann. Chim. Phys.* 74, 6; auch *Ann. Pharm.* 35, 283; auch *J. pr. Chem.* 13, 369.

Acide carbomethylique. — Nur im Barytsalze bekannt.

Beim Durchleiten von trocknem kohlensauren Gas durch eine Lösung des wasserfreien Baryts in wasserfreiem Holzgeist fällt das schwach perlglänzende Barytsalz nieder, welches mit Holzgeist gewaschen wird. — Es entwickelt beim Erhitzen unter rascher Zersetzung brennbare Gase, viel Kohlensäure und wenig ätherische Flüssigkeit, und lässt kohlensauren Baryt. Es löst sich leicht in kaltem Wasser; aber die Lösung trübt sich allmälig, lässt die eine Hälfte der Kohlensäure in Gestalt von kohlensaurem Baryt fallen, und die andere unter Aufbrausen als Gas entweichen, so dass nach einigen Stunden Alles zerstört und bloss noch Holzgeist im Wasser übrig ist. Wärme begünstigt diese Zersetzung, die daher beim Kochen augenblicklich erfolgt. — Das Barytsalz löst sich nicht in wasserfreiem Holzgeist oder Weingeist. DUMAS u. PELIGOT.

			DUMAS u. PELIGOT	
BaO,CO^2	98,6	68,67	68,2	
3 C	18	12,53	12,5	
3 H	3	2,09	2,2	
3 O	24	16,71	17,1	
$C^2H^3BaO^2,2CO^2$	143,6	100,00	100,0	$= BaO,CO^2 + C^2H^3O,CO^2$

Kohlen-Formamester oder Urethylan. $C^2H^3Ad,2CO^2$.

1. Beim Auflösen von Ameisen-Chlorformester in wässrigem Ammoniak entsteht, neben Salmiak, in zerfliesslichen Nadeln krystallisirendes Urethylan. DUMAS u. PELIGOT 1835. (*Ann. Chim. Phys.* 58, 52). vgl. (IV, 262).

2. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Holzgeist mit dem durch Erhitzen der Cyanursäure, $C^6N^3H^3O^6$, entwickelten Dampf der Cyansäure, C^2NHO^2, sättigt. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 54, 370); LAURENT u. GERHARDT (*Compt. rend.* 22, 457). LIEBIG (*Ann. Pharm.* 58, 260).

3. AIMÉ (*Ann. Chim. Phys.* 64, 222; auch *Ann. Pharm.* 23, 254; auch *J. pr. Chem.* 12, 62) leitete trocknes Chlorgas durch gelinde erwärmten Holzgeist, welcher Cyanquecksilber enthielt, und verdichtete die sich entwickelnden Dämpfe in einer erkälteten U-Röhre. So erhielt er eine Flüssigkeit, von 1,25 spec. Gewicht, unter 50° siedend, die Augen angreifend, vom Geruch des Chlorcyans und Geschmack der Blausäure, mit rother, grüngesäumter Flamme brennend, durch Wasser in einigen Tagen, durch Ammoniak sogleich zersetzbar. Dieses Product erklärt AIMÉ für Chlorcyan-Holzäther = $C^2H^3O,2C^2NCl$; doch fehlt die Analyse. — Nach den Versuchen von WURTZ (*Compt. rend.* 22, 503) über das Verhalten des Chlorcyans gegen Weingeist, wobei Salmiak, Chlorvinafer, C^4H^5Cl, und das dem Urethylan analoge Urethan gebildet werden, wäre es denkbar, dass AIMÉ's Flüssigkeit ein Gemisch verschiedener Zersetzungsproducte ist, worin wohl auch Urethylan vorkommt.

4 C	24	32,00
5 H	5	6,67
N	14	18,67
4 O	32	42,66
$C^2H^3Ad,2CO^2$	75	100,00

Schwefelkohlenstoff-Formester. C^2H^3O,CS^2.

CAHOURS (1846). *Compt. rend.* 23, 821.

Lässt man auf die Lösung des methylxanthonsaurem Kalis in Holzgeist Iod einwirken, (ähnlich, wie ZEISE mit dem weinxanthonsauren Kali verfuhr), so scheidet sich Iodkalium und Schwefel ab, und es entwickelt sich ein grösstentheils aus Kohlenoxyd bestehendes Gas. Bei Wasserzusatz senkt sich aus dem Gemisch ein schweres Oel nieder, aus welchem noch Schwefel anschiesst. Dieses Oel wird durch 2malige Rectification gereinigt. — $C^2H^3KO^2,C^2S^4 + J = KJ + S^2 + CO + C^2H^3O,CS^2$.

Dünne blassgelbe Flüssigkeit von 1,143 spec. Gew. bei 15°. Kocht bei 172°, und geht unzersetzt über; Dampfdichte = 4,266, (also 1-atomig). Riecht sehr stark und lange anhaftend, etwas gewürzhaft.

Verbrennt, angezündet, mit lebhafter Flamme und gibt viel schweflige Säure. — Verwandelt sich in Berührung mit Chlorgas, welches schon im Tageslichte heftig einwirkt, in einen krystallischen Körper, der bei längerem Einwirken von Chlor in eine Flüssigkeit

übergeht. — Wird durch weingeistiges Kali in Methyl-Mercaptan zersetzt, welches gelöst bleibt, und in kohlensaures Kali, welches niederfällt. Cahours. — $C^2H^3O,CS^2 + KO + HO = C^2H^4S^2 + KO,CO^2$.

		Nach Cahours		Maass	Dampfdichte
3 C	18	29,51	C-Dampf	3	1,2480
3 H	3	4,92	H-Gas	3	0,2079
2 S	32	52,46	S-Dampf	1/3	2,2186
O	8	13,11	O-Gas	1/2	0,5546
C^2H^3O,CS^2	61	100,00		1	4,2291

Holz-Xanthonsäure. $C^2H^4O^2,2CS^2$.

Dumas u. Peligot. (1840.) *Ann. Chim. Phys.* 74, 13; auch *Ann. Pharm.* 35, 288; auch *J. pr. Chem.* 13, 376.

Methylschwefelkohlensäure, Acide sulfocarbo-methylique.

Bloss in Gestalt des Kali- und des Blei-Salzes dargestellt.

Kalisalz. Krystallisirt aus einem Gemisch von in Holzgeist gelöstem Kali und Schwefelkohlenstoff in seidenglänzenden Nadeln.

			Dumas u. Peligot
KO	47,2	32,29	31,42
4 C	24	16,42	16,[illegible]4
3 H	3	2,05	2,37
4 S	64	43,77	
O	8	5,47	
$C^2H^3KO^2,2CS^2$	146,2	100,00	$= KO,CS^2 + C^2H^3O,CS^2$

Bleisalz			Dumas u. Peligot
PbO	112	53,08	53,31
4 C	24	11,38	10,92
3 H	3	1,42	1,50
4 S	64	30,33	
O	8	3,79	
$C^2H^3PbO^2,2CS^2$	211	100,00	

Schwefelkohlenstoff-Schwefel-Formafer. C^2H^3S,CS^2.

Cahours (1846). *Compt. rend.* 23, 822.

Sulfocarbonate de sulfure de methyle.

Man destillirt mit einander die concentrirten Lösungen von methylschwefelsaurem Kalk und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium, wäscht das unter dem wässrigen Destillat angesammelte gelbe Oel mit Wasser, destillirt es, fängt den bei 200° übergehenden Theil, der das Meiste beträgt, besonders auf, und reinigt diesen durch öftere Rectification. — $C^2H^3CaO^2,2SO^3 + KS,CS^2 = KO,SO^3 + CaO,SO^3 + C^2H^3S,CS^2$.

Gelbes Oel von 1,159 spec. Gew. bei 18°; Siedpunct 200 bis 205°; Dampfdichte 4,652 (also 1-atomiges Gas). Riecht stark und durchdringend.

Wird durch Chlor und Brom kräftig zersetzt, und zwar durch letzteres in eine rothe, dem 2fach chromsauren Kali ähnliche krystallische Substanz verwandelt, welche C^2H^2BrS,CS^2 ist.

Löst sich kaum in Wasser; mischt sich nach allen Verhältnissen mit Weingeist und Vinäther. Cahours.

	Nach Cahours			Maass	Dampfdichte
3 C	18	26,09	C-Dampf	3	1,2480
3 H	3	4,35	H-Gas	3	0,2079
3 S	48	69,56	S-Dampf	½	3,3279
C^2H^3S,CS^2	69	100,00		1	4,6838

Bor-Formester A. $3C^2H^3O,BO^3$.

Ebelmen u. Bouquet. (1846.) *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 59; auch *J. pr. Chem.* 38, 217; Ausz. *Compt. rend.* 22, 368.

Drittelborsaures Methyloxyd, Protoborate methylique.

Man leitet trocknes Chlorgas durch ein glühendes Gemenge von Boraxsäure und Kohle, und das hierbei entstandene Gemenge von Chlorboron- und Kohlenoxyd-Gas durch wasserfreien Holzgeist, den man abkühlt, weil die Absorption des Chlorborons unter Wärmeentwicklung erfolgt. Sobald sich aus der Flüssigkeit viel salzsaures Gas mit dem Kohlenoxydgas zu entwickeln beginnt, erhebt sich der farblose Ester über das braungefärbte Gemisch von Holzgeist und Salzsäure. Man decanthirt und destillirt ihn, fängt dabei den Theil besonders auf, welcher übergeht, sobald der Siedpunct sich gleich bleibt, und rectificirt diesen Theil, der noch Salzsäure hält, noch 2mal. — War der Holzgeist nicht völlig entwässert, so scheidet sich der Ester nicht von dem mit Salzsäure beladenen Holzgeist, sondern es entsteht ein braunes Gemisch, welches viel Chlorboron hält. Man destillirt dieses, und erhält in der mit Eis umgebenen Vorlage ein sich in 2 Schichten trennendes Destillat, von welchem man die obere durch wiederholte Rectification reinigt, wobei man bloss das unter 80° Uebergehende auffängt.

Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von 0,9551 spec. Gew. bei 0°; Siedpunct 72°; Dampfdichte 3,66. Durchdringender Geruch, dem des Holzgeistes etwas ähnlich.

Verbrennt ohne Rückstand mit grüner Flamme und weissen Nebeln von Boraxsäure. — Zerfällt in Berührung mit Wasser bald in Holzgeist und Boraxsäure.

				Maass	Dichte
6 C	36	34,68	C-Dampf	6	2,4960
9 H	9	8,67	H-Gas	9	0,6237
3 O	24	23,12	B-Dampf	1	0,7487
BO^3	34,8	33,53	O-Gas	3	3,3279
$3C^2H^3O,BO^3$	103,8	100,00	Esterdampf	2	7,1963
				1	3,5981

Bor-Formester B. $C^2H^3O,2BO^3$.

Ebelmen. (1846.) *Ann. Chim. Phys.* 16, 137; auch *Ann. Pharm.* 57, 327; auch *J. pr. Chem.* 37, 354.

Zweifachboraxsaures Methyloxyd, Perborate methylique.

Man mengt fein gepulverte verglaste Boraxsäure und wasserfreien Holzgeist zu gleichen Theilen in einer Retorte, wobei starke Erhitzung eintritt, und erhitzt auf 100 bis 110°, wobei nur wenig Flüssigkeit übergeht, welche man einigemal zurückgiesst und wieder destillirt, bis die Hitze auf 110° gestiegen ist. Hierauf zerstösst man

den in der Retorte erkalteten Rückstand, digerirt ihn 24 Stunden mit wasserfreiem Vinäther, decanthirt die Lösung und destillirt von ihr den Aether bei einer bis auf 200° steigenden Hitze ab. So bleibt der Ester zurück.

Durchsichtige Glasmasse, bei Mittelwärme weich und fadenziehend, dem entsprechenden Ester der Vinereihe sehr ähnlich.

Er verbrennt mit schöner grüner Flamme. — Er zersetzt sich mit Wasser sogleich unter starker Wärmeentwicklung in Holzgeist und Boraxsäure.

			EBELMEN
2 C	12	12,96	
3 H	3	3,24	
O	8	8,64	
2 BO^3	69,6	75,16	70
$C^2H^3O,2BO^3$	92,6	100,00	

Wegen *Methyl-Phosphorsäure* vgl. (IV, 246).

Methyl-schweflige Säure. $C^2H^4O^2,2SO^2$.

Methylunterschwefelsäure KOLBE, *Acide sulfoformique* LAURENT, *Acide metholique sulfuré* GERHARDT.

Von H. KOLBE (*Ann. Pharm.* 54, 174) 1845 nebst den 3 verwandten Chlor-haltenden Säuren entdeckt und untersucht.

Die Darstellung dieser Säure steht in naher Verbindung mit der von 3 andern, nämlich von Säure $C^2HCl^3O^2,2SO^2$, von Säure $C^2H^2Cl^2O^2,2SO^2$ und von Säure $C^2H^3ClO^2,2SO^2$, so dass es am geeignetsten erscheint, die Darstellung dieser 4 Säuren und die Bildung der einen Säure aus der andern nach KOLBE hier in einem gemeinschaftlichen Ueberblicke zu geben.

Darstellung der Trichlormethyl-schwefligen Säure, $C^2Cl^3HO^2,2SO^2$. — Man digerirt bei gelinder Wärme die krystallische Verbindung $CSCl^2O^2$ von BERZELIUS u. MARCET (I, 755) (doppelt = $C^2Cl^4S^2O^4$) bei gelinder Wärme mit verdünntem Kali in dem Verhältnisse, dass das Alkali völlig neutralisirt wird (ein Ueberschuss der krystallischen Verbindung lässt sich durch Kochen entfernen). So entsteht das Kalisalz dieser Säure, welches beim Abdampfen und Erkälten krystallisirt, während in der Mutterlauge das erzeugte Chlorkalium nebst wenig zufällig gebildetem schwefelsauren Kali bleibt. $C^2Cl^4S^2O^4 + 2KO = C^2Cl^3KO^2S^2O^4 + KCl$. — Eben so erhält man das Barytsalz $C^2Cl^3BaO^2,S^2O^4$, wenn man statt der Kalilauge Barytwasser anwendet, die Flüssigkeit von dem erzeugten schwefelsauren Baryt abfiltrirt, zur Trockne abdampft, den Rückstand mit kochendem absoluten Weingeist auszieht, diesen vom Chlorbaryum abfiltrirt und zum Krystallisiren abdampft und erkältet. Indem man dieses Salz in Wasser löst, durch wenig überschüssige Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat durch Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd von aller Schwefelsäure befreit, und aus dem Filtrate das Blei durch Hydrothion entfernt, erhält man durch Abdampfen die krystallisirte Säure für sich. — $C^2Cl^3BaO^2,2SO^2 + HO,SO^3 = BaO,SO^3 + C^2Cl^3HO^2,2SO^2$. KOLBE.

Darstellung der Bichlormethyl-schwefligen Säure, $C^2Cl^2H^2O^2,2SO^2$. — 1. Man löst Zink in der wässrigen Säure $C^2Cl^3HO^2,2SO^2$, wobei, neben Chlorzink, das Zinksalz dieser zweiten Säure entsteht. $C^2C^3HO^2,2SO^2 + 2Zn = C^2Cl^2HZnO^2,2SO^2 + ZnCl$. — Man fällt aus dieser Lösung das Zinkoxyd durch kohlensaures Kali, dampft das Filtrat zur Trockne ab, kocht den Rückstand mit 96-procentigem Weingeist aus, und erhält beim Erkalten desselben die Krystalle des Kalisalzes. — 2. Bequemer: Man kocht das schwefligsaure Kohlenchlorid von KOLBE, $C^2Cl^2S^2O^4$ (nach GERHARDT $C^2HCl^3S^2O^4$) mit Kali, neutralisirt dessen Ueberschuss durch Kohlensäure, dampft zur Trockne ab, und trennt das Kalisalz vom Chlorkalium, wie bei 1, durch kochenden Weingeist. — Die Gleichungen von KOLBE und von GERHARDT für diese Bildung s. beim Nebenkern C^2ClH. — Das nach 1 oder 2 erhaltene Kalisalz muss vom beigemengten Chlorkalium durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden, bis es nicht mehr die Silberlösung trübt.

Um aus dem Kalisalze die Säure zu erhalten, fällt man seine weingeistige Lösung durch Schwefelsäure, dampft die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit so weit ab, als es ohne Zersetzung angeht, und, wenn Chlorkalium beigemengt gewesen war, bis alle Salzsäure verdunstet ist. Hierauf schlägt man aus der Flüssigkeit die überschüssige Schwefelsäure durch genau im richtigen Verhältnisse zugefügtes Barytwasser nieder, dampft das Filtrat möglichst weit ab, zieht den Rückstand durch kochenden Aether aus, welcher etwa noch beigemengte Salze zurücklässt, und beim Verdunsten die Säure als eine gefärbte Flüssigkeit lässt. Um diese zu entfärben, löst man in ihr Bleioxyd, fällt dieses wieder durch Hydrothion und filtrirt; das Färbende bleibt beim Schwefelblei, und das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, liefert die krystallisirte Säure.

Darstellung der Chlormethyl-schwefligen Säure, $C^2ClH^3O^2,2SO^2$. — Man digerirt die wässrige Lösung des Kalisalzes der vorhergehenden Säure nach dem Zusatze von Schwefelsäure so lange mit Zink, bis sie damit gesättigt ist, lässt sie erkalten, giesst sie von dem krystallisirten schwefelsauren Zinkoxydkali ab, fällt aus ihr den Rest des Zinks unter Kochen durch kohlensaures Kali, dampft das Filtrat ab, kocht den gepulverten Rückstand mit 80-procentigem Weingeist aus, und erhält durch Abdampfen das Salz $C^2ClH^2KO^2,2SO^2$, welchem aber noch viel unverändertes Salz $C^2Cl^2HKO^2,2SO^2$ beigemengt ist. Daher ist es nochmals mit Schwefelsäure und Zink wie oben zu behandeln, wo beim Abdampfen des Weingeistes von letzterem Salze nur noch wenig beigemengt bleibt. Um auch dieses umzuwandeln, setzt man die wässrige Lösung dieses Rückstandes, mit wenig Schwefelsäure angesäuert, der Wirkung von 2 Elementen der BUNSEN'schen Zink-Kohlen-Batterie (I, 375) aus, von welcher 2 amalgamirte Zinkplatten den Strom in die Lösung überführen, bis die Wasserstoffgasentwicklung an der Kathode aufhört, und sich Zink auf dieselbe niederschlägt. Hierauf fällt man das Zink der Lösung durch kohlensaures Kali, setzt das Filtrat, mit Schwefelsäure angesäuert, wiederum dem elektrischen Strome aus, fällt wieder mit kohlensaurem Kali, und verfährt so 3 bis 4mal, bis sämmtliches Salz in $C^2ClH^2KO^2,2SO^2$ verwandelt

ist, d. h. bis das Salz beim Glühen keine Salzsäure mehr entwickelt, da diese bloss von $C^2Cl^2HKO^2,2SO^2$, nicht von $C^2ClH^2KO^2,2SO^2$, geliefert wird. Zu diesem Ende dampft man eine Probe der Lösung zur Trockne ab, kocht mit absolutem Weingeist aus, erhitzt die beim Erkalten daraus angeschossenen Krystalle nach dem Trocknen in einem Proberohr, und mischt die sich hierbei verdichtenden Tropfen mit Silberlösung. Eine Scheidung der beiden Salze ist nicht möglich. Die Flüssigkeit, welche man dem galvanischen Strome aussetzt, muss immer freie Schwefelsäure halten, sonst wird das Salz, $C^2ClH^2KO^2,2SO^2$ noch weiter in das Salz $C^2H^3KO^2,2SO^2$ verwandelt. — Nachdem alles Salz $C^2Cl^2HKO^2,2SO^2$ verschwunden ist, fällt man die Flüssigkeit durch kohlensaures Kali, dampft das Filtrat zur Trockne ab kocht die Masse mit 80-procentigem Weingeist aus, welcher das schwefelsaure Kali und das meiste Chlorkalium zurücklässt, fällt aus dem weingeistigen Filtrat das Kali durch etwas überschüssige Schwefelsäure, dampft das Filtrat so weit ab, bis der Siedpunct bis auf 130° gestiegen und alle Salzsäure ausgetrieben ist, verdünnt den dickflüssigen Rückstand mit Wasser, sättigt die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd ab, befreit das Filtrat durch Hydrothiongas vom Blei, und dampft es nach dem Filtriren ab. So bleibt die concentrirte wässrige Säure $C^2ClH^3O^2,2SO^2$.

Darstellung der Methylschwefligen Säure, $C^2H^4O^2,2SO^2$. — 1. Man behandelt die ganz neutrale Lösung des Kalisalzes der ersten Säure ($C^2Cl^3KO^2,2SO^2$) wie oben im Kreise der BUNSEN'schen Batterie. Die Umwandlung erfolgt ruhig, unter starker Wärmeentwicklung; erst wenn Alles in $C^2H^3KO^2,2SO^2$ verwandelt ist, entwickelt sich Wasserstoffgas am negativen Leiter. $C^2Cl^3KO^2,2SO^2 + 3HO + 6Zn = C^2H^3KO^2,2SO^2 + 3ZnCl + 3ZnO$. — Nach 1-stündiger Einwirkung der Batterie ist die Flüssigkeit so mit Chlorzink beladen, dass sich Zink an die Kathode absetzt; daher fällt man jetzt das Zink kochend durch kohlensaures Kali, dampft das Filtrat auf das vorige Volum ab, lässt wiederum den galvanischen Strom einwirken, bis die Menge des kohlensauren Zinkoxyds (aus der Fällung des sich bildenden Chlorzinks durch das überschüssige kohlensaure Kali entstanden) so zunimmt, dass Zink auf der Kathode reducirt wird. Hierauf wird wieder durch kohlensaures Kali gefällt und auf gleiche Weise verfahren u. s. w. Erst nachdem sich von der Anode 64 Th. Zink gelöst haben (auf 100 des angewandten $C^2Cl^3KO^2,2SO^2$, beginnt an der Kathode die Entwicklung des Wasserstoffes. Die Flüssigkeit hält jetzt ausser $C^2H^3KO^2,2SO^2$ noch $C^2ClH^2KO^2,2SO^2$ und sehr viel Chlorkalium. Man dampft sie daher zur Trockne ab, kocht den Rückstand mit 80-procentigem Weingeist aus, filtrirt von dem grösstentheils ungelöst bleibenden Chlorkalium ab, destillirt den Weingeist ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und setzt ihn, mit etwas kohlensaurem Kali versetzt, wiederum dem galvanischen Strome aus, bis die Wasserstoffgasentwicklung sehr lebhaft wird. Diese galvanische Zersetzung dauert (bei 70 Gramm $C^2Cl^3KO^2,2SO^2$) im Ganzen 10 Stunden. — 2. Man übergiesst ein aus 1 Th. Kalium und 100 Th. Quecksilber bereitetes Amalgam mit der wässrigen Lösung von $C^2Cl^3KO^2,2SO^2$. Es bildet sich unter starker Wärmeentwicklung $C^2H^3KO^2,2SO^2$,

nebst Chlorkalium und Kali. — $C^2Cl^3KO^2,2SO^2 + 3HO + 6K = C^2H^3KO^2,2SO^2 + 3KCl + 3KO$. — Erst nach völliger Umwandlung des einen Salzes in das andere stellt sich die Wasserstoffgasentwicklung aus dem Amalgam ein. Auf 1 Th. $C^2Cl^3KO^2,2SO^2$ ist 1 Th. Kalium nöthig; bei weniger Kalium zeigen sich dem Salze $C^2H^3KO^2,2SO^2$ die Salze $C^2Cl^2HKO^2,2SO^2$ und $C^2ClH^2KO^2,2SO^2$ beigemengt. — Aus dem nach einer dieser 2 Weisen erhaltenen Kalisalze wird die Säure $C^2H^4O^2,2SO^2$ auf dieselbe Weise in concentrirter wässriger Lösung gewonnen, wie die Säure $C^2ClH^3O^2,2SO^2$. KOLBE.

Die concentrirte *Methyl-schweflige Säure*, $C^2H^4O^2,2SO^2$, stellt eine dickliche, geruchlose, saure Flüssigkeit dar, welche keine Krystalle liefert. Nur bei Kaligehalt setzt sie Krystalle des sauren Kalisalzes ab. KOLBE.

		Nach KOLBE
2 C	12	12,50
4 H	4	4,17
2 S	32	33,33
6 O	48	50,00
$C^2H^4S^2O^6$	96	100,00

C^2H^3,S^2O^5,HO, d. h. gewässertes unterschwefelsaures Methyl (KOLBE); $C^2H^4,2SO^3$, d. h. doppelt schwefelsaures Sumpfgas (LAURENT, GERHARDT); $C^2H^4O^2,2SO^2$, d. h. 1 At. Holzgeist + 2 At. schweflige Säure (GM.).

Die Säure fängt erst über 130° an, sich unter Bräunung zu zersetzen. — Es gelang nicht, sie durch Chlorgas, in der Sonne des Frühjahrs, in $C^2H^3ClS^2O^6$ oder in $C^2H^2Cl^2S^2O^6$ zurück zu verwandeln.

Ihre Salze (*Metholates sulfurés* von GERHARDT) sind in Wasser löslich und krystallisirbar.

Ammoniaksalz. Die Lösung, über Vitriolöl verdunstend, liefert zerfliessliche lange Säulen.

Kalisalz. — a. *Einfach.* Krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in 96-procentigem Weingeist in langen seidenglänzenden Fasern, welche die ganze Flüssigkeit gallertartig erstarren machen. Nach dem Auspressen zwischen Papier und Trocknen bei 100° ist das Salz wasserfrei. — Entwickelt beim Glühen Kohlenoxydgas, ein stinkendes schwefelhaltendes Gas und Wasser und lässt ein Gemenge von KS^2 und Kohle, und unterscheidet sich durch dieses Verhalten von den ähnlichen Kalisalzen, in deren Säure H durch Cl substituirt ist. — Wird an der Luft etwas feucht, und löst sich sehr leicht in Wasser; löst sich nicht in kaltem absoluten Weingeist und nur wenig in kochendem.

b. *Zweifach.* Schiesst aus der concentrirten methylschwefligen Säure, wenn sie Kali hält, leicht in grossen 4seitigen Säulen an, welche stark Lackmus röthen, und an der Luft zerfliessen.

Einfach, bei 100°.			KOLBE
2 C	12	8,94	8,9
3 H	3	2,24	2,4
K	39,2	29,21	29,1
2 S	32	23,84	
6 O	48	35,77	
$C^2H^3KO^2,2SO^2$	134,2	100,00	

Zweifach, bei 100°.			KOLBE
4 C	24	10,42	10,30
7 H	7	3,04	3,10
K	39,2	17,03	17,03
4 S	64	27,80	
12 O	96	41,71	
$C^2H^3KO^2,2SO^2 + C^2H^4O^2,2SO^2$	230,2	100,00	

Barytsalz. — Durchsichtige rhombische Tafeln, dem Barytsalze der Säure $C^2ClH^3O^2,2SO^2$ sehr ähnlich; luftbeständig.

Zinksalz. — Das Zink löst sich in der wässrigen Säure unter starker Wasserstoffgasentwicklung; die Lösung liefert Krystalle, verschiedene Mengen Wasser haltend, Lackmus röthend.

Bleisalz. — a. *Drittel.* — Die Lösung des Salzes b, mit Bleioxyd gekocht, filtrirt und im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, lässt eine weisse amorphe Salzmasse, aus deren Lösung Kohlensäure kohlensaures Bleioxyd fällt.

b. *Einfach.* — Die mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigte wässrige Säure liefert beim Verdunsten über Vitriolöl grosse, Lackmus röthende, luftbeständige Säulen, vom süssen Geschmack der Bleisalze, 1 At. Wasser haltend, welches sie bei 100° unter Undurchsichtigwerden verlieren.

	Drittel, bei 100°.		KOLBE		*Einfach,* bei 100°.		KOLBE
3 PbO	336	79,43	80,2	2 C	12	6,03	6,1
2 C	12	2,84	2,6	3 H	3	1,51	1,6
3 H	3	0,71	0,8	Pb	104	52,26	51,9
2 S	32	7,56		2 S	32	16,08	16,3
5 O	40	9,46		6 O	48	24,12	24,1
$2PbO,C^2H^3PbO^2,2SO^2$	423	100,00		$C^2H^3PbO^2,2SO^2$	199	100,00	100,0

Silbersalz. — Krystallisirt sehr leicht in wasserfreien, durchsichtigen, Lackmus röthenden, süsslich metallisch schmeckenden dünnen Blättchen, die sich im Sonnenlichte ziemlich halten, und deren Lösung das Abdampfen in der Wärme verträgt. KOLBE.

	Krystallisirt		KOLBE
2 C	12	5,91	5,75
3 H	3	1,48	1,55
Ag	108	53,20	53,25
2 S	32	15,76	
6 O	48	23,65	
$C^2H^3AgO^2,2SO^2$	203	100,00	

Chlormethyl-schweflige Säure. $C^2ClH^3O^2,2SO^2$.

Chlorelayl-Unterschwefelsäure KOLBE, *Acide sulfoformique chloré* LAURENT, *Acide metholique chlorosulfuré* GERHARDT.

Geschichte, Bildung und Darstellung (IV, 249 u. 250).

Dickliche, bei — 16° syrupartige Flüssigkeit, stark sauer, keine Krystalle liefernd, die Hitze von 140° ohne Zersetzung aushaltend.

	Nach KOLBE	
2 C	12	9,20
3 H	3	2,30
Cl	35,4	27,15
2 S	32	24,54
6 O	48	36,81
$C^2ClH^3O^2,2SO^2$	130,4	100,00

$C^2H^3,Cl,SO^5 + HO$ (KOLBE); $C^2H^3Cl,2SO^3$ (LAURENT, GERHARDT).

Die Salze dieser Säure sind alle in Wasser löslich und grösstentheils krystallisirbar.

Ammoniaksalz. — Die wässrige Lösung, über Vitriolöl verdunstend, liefert zerfliessliche Säulen.

Kalisalz. — Schiesst aus der heiss gesättigten Lösung in 96-procentigem Weingeist in Nadeln an, wodurch die Flüssigkeit halb erstarrt. Die Nadeln, zwischen Papier ausgepresst und bei 100° getrocknet, sind wasserfrei, entwickeln beim Glühen Wasser, schweflige Säure nebst einer Spur Schwefel, und lassen Chlorkalium, durch Kohle stark geschwärzt. $C^2ClH^2KO^2,2SO^2 = KCl + 2C + 2HO + 2SO^2$. — Das Salz wird an der Luft feucht, ohne zu zerfliessen. Es löst sich nicht in absolutem Weingeist.

	Bei 100°	getrocknet.	KOLBE
2 C	12	7,12	7,0
2 H	2	1,18	1,2
Cl	35,4	21,00	21,2
K	39,2	23,25	23,4
2 S	32	18,98	18,9
6 O	48	28,47	28,3
$C^2ClH^2KO^2,2SO^2$	168,6	100,00	100,0

Natronsalz. — Krystallisirt aus kochendem 96-procentigen Weingeist in sternförmig vereinigten Nadeln; an der Luft zerfliessend.

Barytsalz. — Kleine rhombische Tafeln, Lackmus schwach röthend, von kühlend salzigem Geschmack.

Bleisalz. — a. *Basisch.* — Die Lösung des Salzes b, mit Bleioxyd gekocht, gibt ein alkalisch reagirendes Filtrat, welches an der Luft kohlensaures Bleioxyd absetzt.

b. *Einfach.* — Die mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigte wässrige Säure liefert beim Verdunsten über Vitriolöl feine seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln. Nach dem Auspressen zwischen Papier und Trocknen über Vitriolöl erscheinen sie matt und undurchsichtig, und halten jetzt 3,7 Proc. (1 At.) Wasser, welches bei 100° entweicht. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser zu einer Lackmus röthenden Flüssigkeit von erst süssem, dann schrumpfendem Geschmack.

	Bei 100°	getrocknet.	KOLBE
2 C	12	5,14	4,85
2 H	2	0,86	0,95
Cl	35,4	15,16	
Pb	104	44,56	44,28
2 S	32	13,71	
6 O	48	20,57	
$C^2ClH^2PbO^2,2SO^2$	233,4	100,00	

Silbersalz. — Die gesättigte Lösung des kohlensauren Silberoxyds in der wässrigen Säure, bei abgehaltenem Lichte im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, lässt eine blassgelbe zähe Flüssigkeit, aus welcher nur schwierig kleine Krystalle erhalten werden, welche schwach sauer reagiren, süsslich und widrig metallisch schmecken und gegen Licht und Wärme äusserst empfindlich sind. KOLBE.

Bichlormethyl-schweflige Säure. $C^2Cl^2H^2O^2,2SO^2$.

Chlorformyl-Unterschwefelsäure Kolbe, *Acide sulfoformique bichloré* Laurent, *Acide metholique bichlorosulfuré* Gerhardt.

Geschichte, Bildung und Darstellung (IV, 249 u. 250).

Farblose kleine Säulen, von sehr saurem Geschmack. Beim Erwärmen schmelzend.

		Nach Kolbe
2 C	12	7,28
2 H	2	1,21
2 Cl	70,8	42,96
2 S	32	19,42
6 O	48	29,13
$C^2Cl^2H^2O^2,2SO^2$	164,8	100,00

C^2H,Cl^2,S^2O^5,HO Kolbe; $C^2H^2Cl^2,2SO^3$ Laurent, Gerhardt.

Die Säure hält 140° Hitze ohne Zersetzung aus; bei stärkerem Erhitzen stösst sie dicke weisse saure Dämpfe aus und lässt Kohle. — Sie wird durch Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Chromsäure nicht zersetzt. — Zink löst sich in der wässrigen Säure unter Entwicklung eines nach Schwefelkohlenstoff riechenden Wasserstoffgases, und unter Bildung von Chlorzink und von den 2 Salzen: $C^2Cl^2HZnO^2,2SO^2$ und $C^2ClH^2ZnO^2,2SO^2$. Von letzterem Salze entsteht um so mehr, je länger man die Wasserstoffgasentwicklung durch öfteren Zusatz von Schwefelsäure unterhält, aber die vollständige Umwandlung ist bloss im galvanischen Strome (IV, 250) möglich. Die Bildung des letzteren Salzes durch Zink geht nach folgender Gleichung vor sich: $C^2Cl^2H^2O^2,2SO^2 + 2Zn = ZnCl + C^2ClH^2ZnO^2,2SO^2$.

Die Säure zerfliesst an der Luft.

Sie zersetzt die löslichen Chlormetalle, und bildet mit Basen lauter in Wasser lösliche Salze.

Ammoniaksalz. — Die mit Ammoniak neutralisirte Säure liefert bei freiwilligem Verdunsten wasserhelle, zolllange, luftbeständige Säulen.

Kalisalz. Darstellung (IV, 250). Kleine perlglänzende Schuppen, nach dem Trocknen im Vacuum über Vitriolöl wasserfrei. Das Salz ist neutral, schmeckt schwach salzig und hält sich an der Luft. Erst über 250° zersetzt es sich in Kohlenoxyd-, kohlensaures, salzsaures und schwefligsaures Gas und in mit wenig Kohle gemengtes Chlorkalium. $C^2Cl^2HKO^2,2SO^2 = KCl + C + CO^2 + HCl + 2SO^2$ (das Kohlenoxyd entsteht wohl bloss durch Einwirkung der glühenden Kohle im Rückstande auf das kohlensaure Gas. — Das Salz löst sich in Wasser und in kochendem, nicht in kaltem absoluten Weingeist.

	Im Vacuum	getrocknet.	Kolbe
2 C	12	5,91	5,80
H	1	0,49	0,55
2 Cl	70,8	34,88	35,00
K	39,2	19,31	19,76
2 S	32	15,76	16,00
6 O	48	23,65	22,89
$C^2HCl^2KO^2,2SO^2$	203	100,00	100,00

Silbersalz. — Die mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirte wässrige Säure, im Vacuum über Vitriolöl bei völliger Abhaltung des Lichtes verdunstet, gibt kleine, durchsichtige, ziemlich farblose Krystalle, nach dem Trocknen im Vacuum oder im Wasserbade frei von Wasser. Das Salz hält sich bis zu 150°, und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen wie das Kalisalz. Seine wässrige Lösung schwärzt sich sehr leicht durch Licht oder Wärme. KOLBE.

		Krystallisirt.	KOLBE
2 C	12	4,41	4,5
H	1	0,37	0,5
2 Cl	70,8	26,05	
Ag	108	39,74	39,3
2 S	32	11,77	
6 O	48	17,66	
$C^2Cl^2HAgO^2,2SO^2$	271,8	100,00	

Schwefel-Formester. C^2H^3O,SO^3.

DUMAS u. PELIGOT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 32; auch *Ann. Pharm.* 15, 22.

Schwefelsaures Methyloxyd. Sulfate de Methylène. Sulfate neutre d'oxyde de methyle.

Darstellung. 1. Destillirt man 1 Th. Holzgeist mit 8 bis 10 Th. Vitriolöl unter gelindem, aber beständigem Kochen, so lässt sich die Operation ohne Ueberstcigen bis an ihr Ende fortführen. Der sich unter das saure wässrige Destillat als ein Oel begebende Ester beträgt wenigstens so viel, wie der angewandte Holzgeist. Man decanthirt die obere Schicht, schüttelt das Oel mit wenig Wasser, welches die Schwefelsäure entzieht, und rectificirt es zur Entwässerung einmal über Chlorcalcium, dann einigemal über feingepulverten Baryt, welcher die schweflige Säure zurückhält, und stellt es endlich ins Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat, wodurch der Holzgeist und etwa noch schweflige Säure beseitigt wird. DUMAS u. PELIGOT. — 2. Leitet man den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure in eine mit Holzäthergas gefüllte Glaskugel, so verdichtet er sich damit unter starker Wärmeentwicklung zu Schwefel-Formester, welches durch Destillation über gebrannten Kalk von freier Schwefelsäure und durch 24stündiges Hinstellen ins Vacuum von einer Spur schwefliger Säure befreit wird. Also der einzige Fall der Bildung eines Esters aus einem Aether. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 106; auch *Ann. Pharm.* 27, 11; auch *J. pr. Chem.* 13, 429).

Farbloses Oel von 1,324 spec. Gew. bei 22°, bei 188° siedend, und unzersetzt destillirbar; Dampfdichte 4,565 ungefähr; von knoblauchartigem Geruch. DUMAS u. PELIGOT.

			DUMAS u. PELIGOT	WEIDMANN u. SCHWEIZER		Maass	Gas-dichte
2 C	12	19,05	19,20		C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	4,76	4,75		H-Gas	3	0,2079
O	8	12,70			S-Dampf	1/6	1,1093
SO^3	40	63,49		63,64	O-Gas	2	2,2186
C^2H^3O,SO^3	63	100,00			Esterdampf	1	4,3678

Der Ester zersetzt sich langsam in kaltem, aber schnell und unter starker Wärmeentwicklung in kochendem Wasser in Holzgeist und Methylschwefelsäure. Dumas u. Peligot. — $2(C^2H^3O,SO^3) + 2HO = C^2H^4O^2 + C^2H^4O^2,2SO^3$. — Bei der Destillation des Esters mit Wasser bleibt in der Retorte Methylschwefelsäure, aber das milchige Destillat hält keinen Holzgeist, sondern es erhebt sich auf demselben Dumasin (= Methol) in Oeltropfen. Weidmann u. Schweizer (*Pogg.* 43, 593). — Während trockner Baryt ohne Wirkung ist, zersetzen Barythydrat oder wässrige fixe Alkalien den Ester schnell und unter Erhitzung in Holzgeist und methylschwefelsaures Alkali. Dumas u. Peligot. — Bei der Destillation mit wässrigem Kali bleibt zwar methylschwefelsaures Kali, aber das Destillat hält keinen Holzgeist, sondern es erheben sich über dasselbe Oeltropfen von Dumasin. Weidmann u. Schweizer. — Löwig (*Pogg.* 42, 409) erhielt bei dieser Destillation statt des Holzgeistes eine vom Holzgeiste ganz verschiedene ätherische, angenehm süss schmeckende Flüssigkeit. — Leitet man über den Ester trocknes Ammoniakgas, so verwandelt er sich unter Wärmeentwicklung in eine weiche Krystallmasse, wohl ein Gemenge von Sulfamethylan und unzersetztem Ester. Mit wässrigem Ammoniak erhitzt sich der Ester bis zum Herausschleudern der Masse, und die Flüssigkeit enthält Sulfamethylan, $C^2H^3Ad,2SO^3$ und Holzgeist. — $2(C^2H^3O,SO^3) + NH^3 = C^2H^5N,2SO^3 + C^2H^4O^2$. Dumas u. Peligot.

Durch eine Art von doppelter Affinität liefert der Ester beim Erhitzen mit folgenden Stoffen folgende Afer und Ester: Mit geschmalzenem Kochsalz: Chlorformafer und schwefelsaures Natron. $C^2H^3O,SO^3 + NaCl = C^2H^3Cl + NaO,SO^3$. — Mit Fluorkalium: Fluorformafer und schwefelsaures Kali. — Mit Schwefelalkalimetallen: Eine dem Mercaptan ähnliche Flüssigkeit. — Mit Cyankalium oder Cyanquecksilber: Ein flüssiges Cyan-Formafer. — Mit ameisensaurem Natron: Ameisen-Formester. $C^2H^3O,SO^3 + C^2HKO^4 = C^2H^3O,C^2HO^3 + KO,SO^3$. — Mit benzoesaurem Kali: Benzoe-Formester. Dumas u. Peligot.

Methyl-Schwefelsäure. $C^2H^4O^2,2SO^3$.

Dumas u. Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 58, 54.
Kane. *Phil. Mag. J.* 7, 397; auch *J. pr. Chem.* 7, 96.

Acide sulfomethylique, Bisulfate de methylène.

Die bei dem Mischen von 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. Vitriolöl entwickelte Wärme reicht hin, um die Bildung dieser Säure zu veranlassen, welche dann bei freiwilligem Verdunsten des Gemisches oft krystallisirt. Dum. Pel. — Man verdünnt das Gemisch von 1 Th. Holzgeist und 2 Th. Vitriolöl mit Wasser, übersättigt es schwach mit Baryt, filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab, concentrirt das Filtrat im Wasserbade, wobei sich noch etwas schwefelsaurer Baryt absetzt, und lässt zuletzt die Flüssigkeit neben gebranntem Kalk unter einer Glocke bei Mittelwärme zum Krystallisiren des Barytsalzes verdunsten, in welches sich die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen verwandelt. Durch Lösen dieses Barytsalzes in Wasser, Fällen des Baryts

mittelst der genau nöthigen Menge von Schwefelsäure, und Verdunsten des Filtrats im Vacuum bis zur Syrupdicke erhält man die krystallisirte Säure. DUM. PEL. — Auch kann man das Bleisalz durch Hydrothion zersetzen. Am reinsten erhält man die Säure, wenn man die Lösung des Schwefelformesters in kochendem Wasser freiwillig verdunsten lässt. LIEBIG (*Chim. org.*).

Weisse sehr saure Nadeln. DUM. PEL.

Die Säure zersetzt sich sehr leicht und entwickelt schon bei Mittelwärme im Vacuum schweflige Säure. DUM. PEL.

Sie löst sich leicht in Wasser. DUM. PEL.

Die *methylschwefelsauren* Salze, *Sulfomethylates* sind in Wasser löslich. Die Salze der fixen Alkalien liefern beim Erhitzen viel Schwefel-Formester, C^2H^3O,SO^3, und lassen schwefelsaures Salz. DUM. PEL.

Kalisalz. — Perlglänzende Blätter. DUM. PEL. — Zerfliessliche rhombische Tafeln, welche im Vacuum über Vitriolöl ihr 1 At. Wasser verlieren. Entwickelt beim Erhitzen Wasser, Schwefel-Formester und schweflige Säure und lässt schwefelsaures Kali mit Kohle. KANE.

	Krystallisirt		KANE	
KO	47,2	29,65	29,51	
2 SO^3	80	50,25	50,10	
C^2H^3O	23	14,45	14,39	
Aq	9	5,65	6,00	
$C^2H^3KO^2,2SO^3+Aq$	159,2	100,00	100,00	$=KO,SO^3+C^2H^3O,SO^3+Aq$.

Barytsalz. — Farblose 4seitige Tafeln von süssem Geschmack. Die Krystalle verwittern bei Mittelwärme an der Luft, noch schneller im Vacuum, unter Verlust von 10,2 Proc. (2 At.) Wasser. Beim Erhitzen verwittern sie unter Knistern, ohne zu schmelzen; der Rückstand, stärker erhitzt, entwickelt Wasser, schweflige Säure, brennbare Gase und Schwefel-Formester, und lässt schwefelsauren Baryt, durch wenig Kohle geschwärzt. An der Luft erhitzt, entflammt sich das Salz und lässt weissen schwefelsauren Baryt. DUM. PEL.

	Krystallisirt		DUM. PEL.	KANE
BaO	76,6	38,76	38,1	38,50
$2SO^3$	80	40,49	40,8	40,21
2 C	12	6,07	6,1	
3 H	3	1,52	1,5	11,49
O	8	4,05	3,3	
2 Aq	18	9,11	10,2	9,80
$C^2H^3BaO^2,2SO^3+2Aq$	197,6	100,00	100,0	100,00

Kalksalz. — Wasserfreie Oktaeder, leicht zerfliesslich. KANE.

	Krystallisirt		KANE
CaO	28	21,37	21,41
$2SO^3$	80	61,07	60,25
C^2H^3O	23	17,56	18,34
$C^2H^3CaO^2,2SO^3$	131	100,00	100,00

Uranoxydsalz. Man fällt 1 At. methylschwefelsauren Baryt durch 1 At. schwefelsaures Uranoxyd, so dass das Filtrat weder durch Schwefelsäure, noch durch ein Barytsalz getrübt wird, und lässt es im Vacuum verdunsten. Der zurückbleibende Syrup gibt erst in mehreren Monaten Krystalle, die sehr zerfliesslich sind, und die man erst zwischen Papier, dann im Vacuum trocknet. PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 12, 560; auch *J. pr. Chem.* 35, 152).

	Im Vacuum	getrocknet	PELIGOT
U^2O^3	144	56,25	55,8
$2SO^3$	80	31,25	29,9
2 C	12	4,69	4,2
4 H	4	1,56	1,6
2 O	16	6,25	8,5
$C^2H^3(U^2O^2)O^2,2SO^3+Aq$	256	100,00	100,00

$= U^2O^3,SO^3 + C^2H^3O,SO^3 + Aq.$

Bleisalz. Schiesst meistens in langen Säulen an, bisweilen auch in Tafeln, welche vielleicht 2 At. Wasser halten. Zersetzt sich beim Erhitzen leicht in schwefelsaures Bleioxyd und Schwefel-Formester. Die Säulen verlieren ihr 1 At. Wasser beim Trocknen über Vitriolöl. KANE.

	In Säulen	krystallisirt	KANE
PbO	112	50,00	49,76
$2SO^3$	80	35,72	35,93
C^2H^3O	23	10,27	9,81
Aq	9	4,01	4,50
$C^2H^3PbO^2,2SO^3$	224	100,00	100,00

Die Methylschwefelsäure löst sich viel weniger in Weingeist, als in Wasser. DUMAS u. PELIGOT.

Von dem oben beschriebenen Barytsalze ist ein damit *isomeres Barytsalz*, das *Sulfomethylate de Baryte isomerique*, verschieden. Man erhält es nach DUMAS u. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 61, 199), indem man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in wasserfreien Holzgeist treten lässt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Barytwasser sättigt, den überschüssigen Baryt durch eingeleitete Kohlensäure niederschlägt, und das Filtrat bei niederer Temperatur verdunsten lässt.

Sehr dünne, lange, wie es scheint, rhombische Säulen.

	Im Vacuum	getrocknet	DUM. PEL.
BaO,SO^3	116,6	64,92	64,70
SO^3	40	22,27	
2 C	12	6,68	6,95
3 H	3	1,67	1,75
O	8	4,46	
$C^2H^3BaO^2,2SO^3$	179,6	100,00	

Schwefel-Formamester. $C^2H^3Ad,2SO^3$.

DUMAS u. PELIGOT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 59; auch *Ann. Pharm.* 15, 45.

Sulfamethylan.

Man bringt Schwefel-Formester nach und nach unter Schütteln in wässriges Ammoniak, in dem es sich unter starker Wärmeent-

wicklung löst, und lässt die Lösung im Vacuum über Vitriolöl bis zum Krystalltsiren verdunsten (IV, 257).

Grosse, wasserhelle Tafeln, äusserst zerfliesslich, aber im trocknen Vacuum wieder krystallisch zu erhalten. DUMAS u. PELIGOT.

Wahrscheinliche Zusammensetzung:

2 C	12	10,81
5 H	5	4,50
N	14	12,61
2 SO^3	80	72,08
$C^2H^3Ad,2SO^3$	111	100,00

LAURENT's Ansichten über die Constitution dieses Amesters s. *Revue scientif.* 14, 327; 19, 149.

Salpeter-Formester. C^2H^3O,NO^5.

DUMAS u. PELIGOT. *Ann. Chim. Phys.* 58, 37 (1835); auch *Ann. Pharm.* 15, 26.

Salpetersaures Methyloxyd, Salpeter-Holznaphtha, Azotate de methylène, Nitrate de methylène.

Bildet sich beim Erhitzen von Salpetersäure mit Holzgeist nur in geringer Menge gegen das Ende der Destillation. Man destillirt 2 Th. gepulverten Salpeter mit einem so eben bereiteten Gemisch von 5 Th. Holzgeist und 10 Vitriolöl in einer geräumigen Retorte. Da sich das Gemisch erhitzt, so erfolgt die Destillation ohne Erwärmung von aussen. Das Destillat wird in einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage aufgesammelt, die Kochsalzlösung hält, und deren Tubulus die unverdichteten Gase durch eine Röhre in den Rauchfang leitet. Man scheidet den in der Vorlage zu Boden gesunkenen Ester von der darüber stehenden wässrigen Flüssigkeit mechanisch, und rectificirt ihn wiederholt im Wasserbade über einem Gemenge von Chlorcalcium und Bleioxyd. Aber die so erhaltene, 0,5 Th. betragende Flüssigkeit hat keinen constanten Siedpunct, ist also ein Gemisch; sie fängt bei 60° zu sieden an, und das hierbei erhaltene Destillat riecht nach Blausäure, ist also vielleicht Ameisen-Formester; erst die bei 66° übergehende Flüssigkeit ist der reinere Salpeter-Formester.

Farblos; von 1,182 spec. Gew. bei 20°; siedet bei 66° und gibt einen Dampf von 2,640 Dichte. Riecht schwach ätherisch; völlig neutral.

			DUMAS u. PELIGOT		Maass	Dichte
2 C	12	15,58	18,34	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	3,90	4,42	H-Gas	3	0,2079
N	14	18,18	17,53	N-Gas	1	0,9706
6 O	48	62,34	59,71	O-Gas	3	3,3279
C^2H^3O,NO^5	77	100,00	100,00	Ester-Dampf	2	5,3384
					1	2,6692

Da die Analyse nicht gut mit der Berechnung stimmt, so halten es DUMAS u. PELIGOT für möglich, aber für weniger wahrscheinlich, dass die Verbindung = C^2H^3O,NO^4 ist. [Vielleicht hält die Flüssigkeit etwas von dem nicht für sich bekannten Salpetrig-Formester, C^2H^3O,NO^3, beigemischt.]

Der Ester verbrennt beim Anzünden heftig, mit gelber Flamme. Sein Dampf verpufft schon wenig über 150° mit der grössten Heftigkeit. — Nähert man der Oeffnung einer Glaskugel, die mit dem Dampf

gefüllt ist, einen flammenden Körper, so wird nicht bloss die Kugel, sondern auch der sie umgebende Platintiegel zerschmettert. Selbst ein gusseiserner Kessel wird zersprengt, wenn darin ein Glaskolben, welcher 200 C. C. Meter Dampf hält, zum Verpuffen erhitzt wird. Dennoch lässt sich der Ester mit Kupferoxyd auf die gewöhnliche Weise analysiren; die Zersetzung erfolgt sehr schnell, aber ohne Explosion. — Bei der Verpuffung des Dampfes entsteht Wasser, kohlensaures Gas und Stickoxydgas. [Hierfür fehlt es an Sauerstoff, Gm.] — Der Ester, mit weingeistigem Kali erwärmt, zersetzt sich rasch unter Abscheidung von Salpeterkrystallen. Dumas u. Peligot.

Ameisen-Formester. C^2H^3O,C^2HO^3.

Dumas u. Peligot (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 48; auch *Ann. Pharm.* 15, 35.

Ameisensaures Methyloxyd, Formiate de methylène, Formiate d' oxyde de methyle.

Man erhitzt in einem Destillirapparat ein Gemenge von gleich viel Schwefelformester und ameisensaurem Natron gelinde; so wie die Einwirkung erfolgt, erhitzt sich die Masse von selbst, und der Ester geht in fast reinem Zustande in die gut erkältete Vorlage über. Der dann bei gesteigertem Erhitzen noch übergehende Ester hält etwas Schwefelformester beigemischt. Das erhaltene Destillat wird über ameisensaurem Natron rectificirt, dann noch einmal für sich in einer trocknen Retorte. So erhält man den Ester völlig rein. — Durch Destillation von Vitriolöl, Holzgeist und ameisensaurem Natron lässt sich der Ester nicht erhalten.

Wasserhelle Flüssigkeit, leichter als Wasser, sehr flüchtig, riecht nicht sehr angenehm ätherisch; Dampfdichte = 2,084. Dumas u. Peligot. Kocht zwischen 36 und 38°, riecht dem Ameisen-Vinester ähnlich. Liebig (*Chim. org.*).

			Dumas, Peligot		Maass	Dichte
4 C	24	40,00	40,67	C-Dampf	4	1,6640
4 H	4	6,67	6,83	H-Gas	4	0,2772
4 O	32	53,33	52,50	O-Gas	2	2,2186
C^2H^3O,C^2HO^3	60	100,00	100,00	Ester-Dampf	2	4,5498
					1	2,0799

Ameisen-Chlorformester. C^2ClH^2O,C^2HO^3.

Dumas u. Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 58, 52 (1835); auch *Ann. Pharm.* 15, 39.

Oxychlorkohlensaures Methylen, Oxichlorocarbonate de Methylène.

Holzgeist in eine mit Phosgengas gefüllte Flasche geschüttet, zersetzt sich unter starker Erhitzung in einigen Augenblicken in Salzsäure und in diesen Ester. $C^2H^4O^2 + 2CClO = HCl + C^2H^2ClO,C^2HO^3$. — Dieser Ester scheidet sich, wenn der Holzgeist etwas Wasser hält, aus dem unzersetzt gebliebenen Holzgeist theilweise in Tropfen ab; durch Wasserzusatz wird er daraus vollständig als ein Oel gefällt, welches man durch Decanthiren von der wässrigen Flüssigkeit scheidet, und über sehr viel Chlorcalcium und Bleioxyd im Wasserbade destillirt. Durch Schütteln dieses Destillats mit Chlorcalcium werden ihm noch die letzten Spuren Holzgeist entzogen.

Farbloses, sehr flüssiges, im Wasser niedersinkendes, sehr flüchtiges und durchdringend riechendes Oel.

Der Ester brennt mit grüner Flamme. — In wässrigem Ammoniak löst es sich unter starker Wärmeentwicklung auf, und erzeugt Salmiak und, in Nadeln anschiessendes, Urethylan (Kohlen-Formamester). $C^2H^2ClO,C^2HO^3 + 2NH^3 = NH^4Cl + C^4H^5NO^4$.

			Dumas, Peligot
4 C	24	25,42	25,9
3 H	3	3,18	3,4
Cl	35,4	37,50	36,6
4 O	32	33,90	34,1
C^2H^2ClO,C^2HO^3	94,4	100,00	100,00

Methylal. $C^6H^8O^4$.

Malaguti. *Ann. Chim. Phys.* 70, 390; auch *Ann. Pharm.* 32, 55; auch *J. pr. Chem.* 18, 67.

Man fügt zu der Lösung von 120 Maass Formomethylal in ungefähr 176 Maass Wasser Kalihydrat in kleinen Antheilen, deren jeder Aufkochen der Flüssigkeit veranlasst, und trennt das sich als besondere Schicht erhebende Methylal von der alkalischen Lösung.

Wasserhell, von 0,855 spec. Gew. bei 18°; siedet bei 42°; riecht wie Formomethylal; Dampfdichte = 2,625.

Chlorgas durch das Methylal geleitet wirkt sehr langsam ein, entwickelt erst nach mehreren Stunden Wärme und etwas salzsaures Gas; aber bei einem gewissen Zeitpunct tritt eine heftige Reaction ein. Der nach beendigter Einwirkung bleibende, wegen der Verflüchtigung eines grossen Theils, geringe, Rückstand mit Wasser wiederholt gewaschen, welches das Meiste löst, lässt eine Flüssigkeit, welche sich in 24 Stunden mit Krystallen füllt, und sich in 4 Wochen völlig in Anderthalbchlorkohlenstoff, C^4Cl^6, verwandelt, wobei in das darüberstehende Wasser viel Ameisensäure übergetreten ist. $C^6H^8O^4 + 12 Cl = 6HCl + C^2H^2O^4 + C^4Cl^6$. [Hier scheint eine Verbindung der Formereihe in eine Verbindung der Vinereihe überzugehen.] — Bei gelindem Erwärmen mit mässig verdünnter Salpetersäure entwickelt das Methylal Stickoxydgas, und liefert viel Ameisensäure, aber weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd, noch Holzgeist. Eben so verhält es sich mit doppelt chromsaurem Kali. — Mit weingeistigem Kali fleissig geschüttelt, verschwindet das Methylal nur sehr langsam, und verwandelt sich unter Aufnahme von 10 O [aus der Luft] in Ameisensäure. $C^6H^8O^4 + 10 O = 3 . C^2H^2O^4 + 2 HO$.

1 Maass Methylal löst sich in 3 Maassen Wasser, und lässt sich daraus durch Sättigung des Wassers mit Kalihydrat abscheiden. — Es löst sich in Weingeist und Aether. Malaguti.

			Malaguti
6 C	36	47,37	47,86
8 H	8	10,53	10,53
4 O	32	42,10	41,61
Methylal	76	100,00	100,00

	Maass	Dampfdichte
C-Dampf	6	2,4960
H-Gas	8	0,5544
O-Gas	2	2,2186
	2	5,2690
	1	2,6345

[Das Methylal ist vielleicht eine gepaarte Verbindung einer höhern Ordnung, nämlich die von 1 At. Ameisenformester mit 4 At. Holzgeist, weniger

4 At. HO. — $C^4H^4O^4 + 4 . C^2H^4O^2 - 4HO = C^{12}H^{16}O^8$. Nach dieser Formel wäre sein Dampf nicht mehr halbatomig, wie bei $C^6H^8O^4$, sondern viertelatomig, wie auch das halbatomige Salzsäuregas mit dem halbatomigen Ammoniakgas den viertelatomigen Salmiakdampf liefert. Gm.]

Nach Liebig (*Chim. organ.*) ist das Methylal = 2MeO + FoO + Aq = 2 . $C^2H^3,O + C^2H,O + HO$. — Nach Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 71, 427) ist es die Vereinigung von 3 At. Holzäther, welche, unter Aufnahme von 2 O, 1 HO verloren hat. 3 . $C^2H^3O + 2O - HO = C^6H^8O^4$.

Formomethylal. $C^8H^{10}O^6$.

Kane. *Phil. Mag. J.* 10, 116; auch *Ann. Pharm.* 19, 175.
Dumas. *Ann. Pharm.* 27, 135.
Malaguti. *Ann. Chim. Phys.* 70, 390; auch *Ann. Pharm.* 32, 55; auch *J. pr. Chem.* 18, 67.

Formal. — Von Gregory zuerst bemerkt, von Kane, Dumas und Malaguti genauer untersucht.

Man fügt zu 2 Th. Braunstein und 2 Holzgeist in einer geräumigen Retorte das erkaltete Gemisch von 3 Th. Vitriolöl und 3 Wasser, erhitzt gelinde im Wasserbade, bis das Aufschäumen anfängt, dann nicht weiter, da sich bei der Einwirkung der Stoffe eine zur Destillation hinreichende Menge von Wärme entwickelt; bloss zuletzt erhitzt man noch auf 100°. Man rectificirt das erhaltene Destillat, welches Formomethylal, Holzgeist, Aldehyd und etwas Lignon hält, auf dem Wasserbade, wobei der Siedpunct allmälig von 40 auf 80° steigt, und fängt nur das bis zu 60° Uebergehende auf, welches ein Gemisch von Formomethylal und wenig Aldehyd ist. Kane. [Die weitere Reinigung ist nicht angegeben.]

Wasserhelle dünne Flüssigkeit. Siedet bei 38° Kane, bei 39,5 bis 40,5 Malaguti. Dampfdichte = 2,40725 Kane, = 2,515 Dumas. Riecht angenehm gewürzhaft, Kane, dem Essigvinester ähnlich, Malaguti.

			Kane	Dumas	Malaguti		Maass	Dichte
8 C	48	45,28	45,84	46,27	45,54	C-Dampf	8	3,3279
10 H	10	9,44	9,38	9,43	9,58	H-Gas	10	0,6930
6 O	48	45,28	44,78	44,30	44,88	O-Gas	3	3,3279
	106	100,00	100,00	100,00	100,00		3	7,3488
							1	2,4496

Kane vermuthet, der von ihm analysirte Körper habe noch etwas Aldehyd enthalten, und desshalb zu viel C gegeben. Es käme hier der seltene Fall eines drittelatomigen Gases vor.

Das Formomethylal mischt sich nach jedem Verhältniss mit Wasser, Kane; 100 Maass desselben brauchen zur Lösung 176 Maass Wasser, Malaguti.

Chlor erzeugt ein ölartiges Product, welches durch Wasser, unter Bildung von viel Ameisensäure, rasch zersetzt wird. Dumas. — Das Formomethylal wird durch Kali in ameisensaures Kali und Holzgeist zersetzt. Kane, Dumas. — 100 Th. Formomethylal, mit Weingeist gemischt, allmälig, bis zur Sättigung des Weingeists mit Kalihydrat versetzt, nach 5 Tagen durch Destillation vom Weingeist befreit, dann mit Salpetersäure neutralisirt, und mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd versetzt, fällen eine Menge von metallischem Silber, woraus sich berechnen lässt, dass nur 18 Th. Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, gebildet sind. Wäre das Formomethylal nach der Ansicht von Dumas (s. u.) zusammengesetzt, so müsste es 43,4 Proc. Ameisensäure liefern. Malaguti. — Die Lösung von 100 Maass Formomethylal, in 176 Maass Wasser allmälig mit Stücken von Kalihydrat versetzt, wobei jedesmal Aufkochen erfolgt, zerfällt nach völliger Zersetzung in 70 Maass Methylal, die sich erheben, und in eine wässrige alkalische Schicht, welche Ameisensäure und Holzgeist hält.

Hiernach ist das Formomethylal ein loses Gemisch von Methylal und Ameisenformester, welches letztere bloss durch das Kali zersetzt wird. Man erkennt dieses auch bei der Destillation des Formomethylals mit einem Thermo-

meter. Das zuerst bei 37° übergehende Destillat hält 43,24 Proc. C, ist also reicher an Ameisenformester; das zuletzt bei 40° übergehende hält dagegen 46,64 C und 9,79 H, ist also reicher an Methylal. MALAGUTI.

Das Formomethylal ist nach KANE eine Verbindung von 1 At. Holzäther und 1 At. Methylaldid, $C^2H^2O^2$ (nicht für sich bekannt); nach DUMAS eine Verbindung von 3 At. Forme, mit 3 Wasser und 1 hypothetisch trockner Ameisensäure, oder, was auf dasselbe herauskommt, nach LIEBIG's früherer Ansicht (*Pogg.* 40, 296) eine Verbindung von 3 At. Holzäther und 1 At. hypothetisch trockner Ameisensäure. Nach MALAGUTI endlich ist sie ein loses Gemisch von 2 At. Methylal mit 1 At. Ameisenformester, welcher letztere nur durch das Kali zersetzt wird.

Hiernach wäre dasselbe:

Nach KANE	C	H	O	Nach DUMAS	C	H	O	Nach MALAGUTI	C	H	O
1At. Holzäther	2	3	1	3At. Forme	6	6		2At. Methylal	12	16	8
1At. Methylaldid	2	2	2	3At. HO		3	3	1At. Ameisenformester	4	4	4
				1At. Ameisensäure	2	1	3				
Formomethylal	4	5	3		8	10	6		16	20	12

[Es könnte auch die gepaarte Verbindung von 1 At. Ameisenformester und 2 At. Holzgeist weniger 2 HO sein: $C^4H^4O^4 + C^4H^8O^4 - 2HO = C^8H^{10}O^6$; beim Einwirken des Kalis wird von 2 At. dieser Verbindung bloss 1 At. des Ameisenformesters zersetzt, und das Methylal bleibt übrig: $C^{16}H^{20}O^{12} - C^4H^4O^4 = C^{12}H^{16}O^8$.]

B. Nebenreihen.

a. Nebenkern C^2SH.

Trisulfure de methyle. $C^2H^3S^3 = C^2HS,H^2S^2$?

CAHOURS (1846). *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 260; Ausz. *Compt. rend.* 22, 862. — [*Feleformaf.*]

Ein Gemenge von methylschwefelsaurem Kalk und Fünffachschwefelkalium liefert bei der Destillation zuerst $C^2H^3S^2$, dann, wenn die Hitze auf 200° gestiegen ist, ein bernsteingelbes Destillat, welches sich beim Sieden ein wenig verändert, und sich gegen Chlor und Salpetersäure wie die Verbindung $C^2H^3S^2$ (IV, 240) verhält. CAHOURS.

			CAHOURS
2 C	12	19,05	19,47
3 H	3	4,76	4,82
3 S	48	76,19	75,60
$C^2H^3S^3$	63	100,00	99,89

Sulfoform. $C^2HS^3 = C^2HS,S^2$?

BOUCHARDAT (1837). *J. Pharm.* 23, 12; auch *Ann. Pharm.* 22, 234.

Man erhitzt ein Gemenge von 1 Th. Iodoform, C^2HJ^3, und 3 Th. Zinnober gelinde in einer kleinen Retorte, und entfernt das Feuer, sobald die Einwirkung anfängt. Es destillirt Iodquecksilber nebst unzersetztem Iodoform und einigen Tropfen von Sulfoform (1 Proc. des angewendeten Iodoforms betragend) über; doch scheint es noch etwas Iod zu enthalten. — (Man erhält das Sulfoform nicht durch Kochen von weingeistigem Kali mit Schwefel, oder durch Erhitzen von Iodoform mit Mehrfachschwefelkalium u. s. w.)

Pomeranzengelbes Oel, in Vitriolöl niedersinkend. Riecht schweflig und gewürzhaft; schmeckt sehr süss und gewürzhaft.

Wird durch Vitriolöl allmälig zerstört. Wird durch wässrige Alkalien in Schwefelmetall und ameisensaures Alkali zersetzt. — Löst sich wenig in Wasser, unter Ertheilung seines Geschmacks. Löst sich in Weingeist und Aether. BOUCHARDAT.

b. *Nebenkern* C^2JH.

Iodoform. C^2HJ,J^2.

SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 20, 165; auch *Schw.* 35, 493. — *Ann. Chim. Phys.* 22, 172; auch *Schw.* 41, 416; auch *N. Tr.* 9, 1, 98. — *Ann. Chim. Phys.* 25, 311; auch *Schw.* 41, 436; auch *Kastn. Arch.* 2, 1. — *Ann. Chim. Phys.* 29, 225; auch *Schw.* 55, 328; auch *Pogg.* 15, 70; auch *Kastn. Arch.* 16, 147. — *Ann. Chim. Phys.* 39, 230.
FERRARI u. FRISIANI. *Brugn. Giorn.* 15, 241.
TADDEI. *Brugn. Giorn.* 16, 65 u. 167.
SCANLAN. *Ann. Phil.* 26, 14; auch *Schw.* 45, 382.
MITSCHERLICH. *Pogg.* 11, 162 und 33, 334.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 56, 122; Ausz. *Pogg.* 31, 655.
BOUCHARDAT. *J. Pharm.* 23, 1; auch *Ann. Pharm.* 22, 225. — *N. J. Pharm.* 3, 18.

Kohlenhydriod, Formyliodid, Iodoforme, Periodure de Formyle [Scheformasch]. Sonst *fester Iodkohlenwasserstoff, Iodkohlenstoff, Periodure de Carbone.*

Von SERULLAS 1822 entdeckt und untersucht, von DUMAS 1834 seiner Zusammensetzung nach erkannt.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Iod und ätzendem oder kohlensaurem Kali oder Natron auf wässrigen Weingeist, wässrigen Aether, SERULLAS, oder Essigvinester, BOUCHARDAT. Auch beim Einwirken von Iod und Ammoniak auf Weingeist, INGLIS. — Die Bildung aus Weingeist findet sich bei der Darstellung des Iodoforms (unten) auseinandergesetzt. — 2. Beim Einwirken von Iod und kohlensaurem Kali auf verdünnten Holzgeist. LEFORT (*Compt. rend.* 23, 229). Etwa so: $C^2H^4O^2 + 4J + KO = C^2HJ^3 + KJ + 3HO$. — 3. Auch, jedoch in kleiner Menge, beim heissen Einwirken von 1 Th. Iod und 1 Th., in 5 Th. Wasser gelöstem, zweifach kohlensaurem Kali auf kleine Mengen von Krümelzucker, gemeinem Zucker, Milchzucker, Gummi, Dextrin, oder von in wenig Kalilauge gelöstem Albumin, Fibrin, Casein, Legumin oder Kleber. MILLON (*Compt. rend.* 21, 828; auch *J. pr. Chem.* 37, 53). Kein Iodoform liefern Aceton, BOUCHARDAT, flüchtige Oele und Harze, MILLON, und Amygdalin, LEFORT. — 4. Leitet man über Iod langsam und anhaltend einen Strom des Steinkohlengases, so erzeugt sich neben andern Producten Iodoform, welches sich in Gesellschaft von FARADAY's $C^4H^4J^2$ durch Weingeist ausziehen und mit diesem durch wässriges Kali fällen lässt. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 17, 1; auch *J. pr. Chem.* 21, 115). — 5. Bisweilen erhält man etwas Iodoform beim Durchleiten von Ioddampf und Wasserdampf durch, in einer Glas- oder Porcellanröhre glühende, Kohle. SERULLAS.

Darstellung. Zur Bildung des Iodoforms aus Weingeist, Iod und Kali (oder Natron) ist auf 4 Th. Iod bloss 1 Th. Weingeist nöthig. Es wird hierbei viel Wärme frei, und es bildet sich immer neben dem Iodoform: Iodka-

lium, Essig-Vinester und ameisensaures Kali. Nur bei gewissen Verfahrungsweisen entsteht auch etwas iodsaures Kali. Fügt man zu verdünntem Weingeist abwechslungsweise Iod, immer in dem Verhältniss, dass sich das Gemisch bräunt, dann wieder Kali in dem, dass es sich entfärbt, so entsteht ohne weiteres Erhitzen Iodoform (neben Essig-Vinester, Iodkalium und Spuren von iodsaurem Kali). Wird aber hierbei das Kali immer nur in der Menge zugesetzt, dass die Bräunung nicht ganz gehoben wird, also das Iod immer überschüssig bleibt, so entsteht zwar Essig-Vinester, aber kein Iodoform, ausser wenn man das Gemisch bis auf 60° erhitzt. BOUCHARDAT. — BOUCHARDAT nimmt an, dass immer zuerst Essig-Vinester entsteht, und dieses dann in Iodoform verwandelt wird, da nach Ihm Essig-Vinester, statt Weingeist, mit Kali und Iod mehr Iodoform liefert. — Wahrscheinlicher jedoch erfolgen gleichzeitig 2 verschiedene Zersetzungen des Weingeists, durch deren eine Iodoform und ameisensaures Kali erzeugt werden, während die andere Essig-Vinester liefert, welches dann allerdings bei weiterer Einwirkung von Kali und Iod auch noch in Iodoform übergehen kann. Die erste dieser Zersetzungen hat wohl, wie schon LIEBIG (*Chim. org.*) annahm, die Gleichung: $C^4H^6O^2 + 8J + 6KO = C^2HJ^3 + 5KJ + C^2HKO^4 + 4HO$. Hiernach müssten 1008 Th. (8 At.) Iod 391 Th. (1 At.) Iodoform liefern = 100 : 38,79. — Dass man aber statt dieser 38 Proc. Iodoform höchstens bloss 19 Proc. erhält, ist davon abzuleiten, dass ein Theil des Weingeists durch die andere Zersetzung in Essig-Vinester verwandelt wird, nach folgender Gleichung: $2C^4H^6O^2 + 4J + 4KO = C^8H^8O^4 + 4KJ + 4HO$. Jenachdem nun die Umstände die erste oder zweite Zersetzungsweise des Weingeists mehr begünstigen, fällt die Ausbeute an Iodoform verschieden gross aus. Besonders scheint Erwärmung, eine verhältnissweise geringere Menge von Weingeist und ein Ueberschuss von Kali die Bildung des Iodoforms zu begünstigen. Denn bei der ersten Zersetzung kommen auf 1 At. Weingeist 8 At. Iod und 6 At. Kali; bei der zweiten auf 1 At. Weingeist bloss 4 At. Iod und 4 At. Kali. Bei überschüssigem Kali wirkt dessen prädisponirende Affinität zur Ameisensäure auf deren Bildung hin. Aber bei einem zu grossen Ueberschuss von Kali und Iod geht ein grosser Theil des Iods in Iodkalium und iodsaures Kali über, und hierdurch für das Iodoform verloren. Dieses wird, wie zuerst MOHR (*Ann. Pharm.* 19, 12) zeigte, vermieden, wenn man das Kali (oder Natron) im kohlensauren Zustande anwendet, da wässrige kohlensaure Alkalien mit Iod kein iodsaures Salz liefern. Es gründen sich hierauf die neueren Bereitungsweisen des Iodoforms. Auch bei Anwendung von kohlensaurem Alkali ist, falls man das Iod immer im Ueberschuss hält, nach BOUCHARDAT eine Hitze von 60° nöthig, wenn sich Iodoform bilden soll; nach FILHOL dagegen entsteht bei schwachem Ueberschuss von Iod das Iodoform sowohl in der Hitze als in der Kälte, aber bei starkem auch in der Hitze nicht; aber allerdings erhält man bei richtigem Verhältniss in der Wärme etwas mehr Iodoform, als in der Kälte. — Da endlich selbst im besten Falle, dass bloss die erste Zersetzungsweise einträte, von 8 At. Iod nur 3 At. zu Iodoform, und 5 zu Iodkalium werden, so wird, wie FILHOL zeigte, die Ausbeute sehr vermehrt, wenn man diese 5 At. Iod durch hinzugeleitetes Chlorgas wieder in Freiheit setzt. s. u.

Andere Theorien der Bildung des Iodoforms sind gegeben von MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 163); POGGENDORFF (*Pogg.* 37, 97) und BOUCHARDAT (*J. Pharm.* 23, 3).

1. Man lässt Iod und Kali oder Natron auf wässrigen Weingeist einwirken, und scheidet das erzeugte Iodoform theils durch Verdunsten des Weingeists, theils durch Fällen mit Wasser. *a.* Man fügt zu der Lösung des Iods in Weingeist von 35° Bm so lange eine Lösung von Kali in Weingeist von 35° Bm, bis Entfärbung eingetreten ist, verdünnt das Filtrat mit etwas Wasser, verjagt sämmtlichen Weingeist durch gelindes Erwärmen, wäscht die sich ausscheidenden Krystalle auf einem Filter, und trocknet sie. SERULLAS. — *b.* Man fügt zu der Lösung von Iod in Weingeist von 0,850 spec. Gew. wenig in Weingeist gelöstes Kali, so dass das Iod nicht völlig durch das Kali gesättigt wird, schlägt das Iodoform durch

Verdünnen mit viel Wasser nieder, und reinigt es vom beigemischten iodsauren Kali durch Behandlung mit wässrigem Kali oder durch Wiederauflösen in Weingeist. TADDEI. — *c.* Man erhitzt 1 Th. Iod mit 2 Th. Kalihydrat und wenig Wasser, giesst dazu nach und nach eine warme Lösung von 1 Th. Iod in 6 Th. Weingeist von 36° Bm und filtrirt. Beim Erkalten, oder, bei Anwendung von starkem Weingeist und wenig Wasser, beim Verdünnen mit Wasser, fallen die Krystalle nieder. Auch kann man dieses Gemisch von Iod, Kali und Weingeist destilliren, und die Vorlage wechseln, sobald eine farblose Flüssigkeit übergeht; aus dieser schiesst das Iodoform beim Erkalten in vorzüglich reinem Zustande an. FERRARI u. FRISIANI. — *d.* Man fügt zu der Lösung des Iods in Weingeist Kali bis zur Entfärbung, giesst die Flüssigkeit von dem sich zu Boden setzenden iodsauren Kali ab, entfernt aus derselben durch Destillation den Weingeist, und lässt aus der rückständigen Flüssigkeit das Iodoform in der Kälte anschiessen. SCANLAN. — *e.* Man fügt zu schwachem Weingeist unter Schütteln, in kleinen Mengen und immer abwechselnd, Iod bis zur Färbung, dann wässriges Kali bis zur Entfärbung, bis 1 Th. Weingeist 4 Iod aufgenommen hat. Das Gemisch, welches sich hierbei erhitzt hat, setzt beim Erkalten alles Iodoform ab, 19,25 Proc. des angewendeten Iods betragend. BOUCHARDAT. — *f.* 10 Th. Iod, 10 Kalihydrat oder Natronhydrat, 25 Weingeist und 75 Wasser setzen bei kaltem Vermischen sogleich Krystalle von iodsaurem Salz ab, welches aber beim Erwärmen verschwindet, unter Bildung einer Spur Iodoform; erwärmt man die übrigen Ingredienzien zuerst auf 60° und fügt dann erst das Kalihydrat hinzu, so entstehen weisse und gelbe Schuppen; erstere verschwinden dann und man erhält von 100 Th. Iod 8 bis 10 Th. pulvriges schmutziggelbes Iodoform. CLARY. — *g.* Erwärmt man 10 Th. Iod, 25 Weingeist und 75 Wasser auf 60° und fügt dann Ammoniak bis zur Entfärbung hinzu, so erhält man von 100 Th. Iod 6,8 Th. Iodoform. CLARY. — *h.* Im Anfange hielt SERULLAS statt des Kali's die Anwendung von Kalium, Antimon-Kalium oder -Natrium erforderlich, welche Alkalimetalle jedoch unter Wasserstoffgasentwicklung zu Alkali werden und nur als solches wirken. Er brachte eines derselben in kleinen Antheilen, jedoch so, dass keine vollständige Entfärbung erfolgte, in eine gesättigte Lösung des Iods in Weingeist von 36° Bm, fällte das Iodoform durch Verdünnen mit Wasser, und reinigte es durch Lösen in Weingeist und Krystallisiren.

2. Man lässt einfach- oder doppelt kohlensaures Kali, Natron oder Ammoniak auf wässrigen Weingeist einwirken. — *a.* Das geeignetste Verhältniss ist: 5 Th. kohlensaures Kali, 6 Iod, 6 Weingeist und 12 Wasser; oder 5 : 6 : 3 : 18. Man löst in einem langhalsigen Kolben das kohlensaure Kali, dann das Iod im Wasser auf, fügt hierzu den Weingeist und erwärmt so lange, bis sich das Gemisch entfärbt hat. Beim Erkalten krystallisirt das Iodoform (11 Proc. des angewendeten Iods betragend) fast ganz heraus, so dass die Mutterlauge durch Wasser nicht mehr gefällt wird, und bloss beim Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit schwachem Weingeist, neben kohlensaurem Kali, ein wenig Iodoform liefert. (Weingeistiges Iod wirkt auf trocknes kohlensaures Kali nicht ein, aber bei Wasserzusatz entsteht Iodoform. Concentrirte Lösungen von kohlensaurem Kali in Wasser und von Iod in Weingeist wirken, in der Kälte, zusammengeschüttelt, nicht ein, sondern lagern sich über einander; aber beim Kochen verschwindet bei hinreichender Iodtinctur die untere Schicht völlig, und die entfärbte Flüssigkeit setzt beim Erkalten Iodoform ab.) MOHR (*Ann. Pharm.* 19, 12). — *b.* Man fügt zu einem Gemisch von 100 Th. Wasser und 13 Weingeist 10 Th. Iod und 10 Th. zweifach kohlensaures Natron, und erwärmt gelinde im Wasserbade, bis nach 2 bis 3 Stunden (wobei Essig-Vinester und, wenn die Hitze zu stark ist, auch etwas Iod verdampft) Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Hierauf fügt man noch mehr Iod in kleinen Antheilen hinzu, bis die durch dasselbe erzeugte braune Färbung nicht mehr verschwindet, lässt erkalten und sammelt die Krystalle auf dem Filter. So liefern 100 Th. Iod 12 bis 15 Th. Iodoform. — Bei folgenden Abänderungen dieses Verfahrens liefern 100 Th. Iod folgende Mengen von Iodoform: 100 Th. Iod, 100 einfach koh-

lensaures Natron, 250 Weingeist und 750 Wasser: 11,3 Th. — 100 Th. Iod, 100 zweifach kohlensaures Kali, 250 Weingeist, 750 Wasser: 10 bis 12 Th. — 100 Th. Iod, 100 einfach kohlensaures Kali, 250 Weingeist, 750 Wasser: 10,7 Th. — Eben so mit kohlensaurem Ammoniak, welches man zusetzt, wenn das übrige Gemisch auf 60° erwärmt ist: 12,5 Th.; hierbei entwickelt sich, ausser dem Essig-Vinester, essigsaures Ammoniak und etwas Iod. — Eben so mit essigsaurem Kali und etwas Ammoniak: 15,2 Th.; es entwickelt sich dabei Essig-Vinester und essigsaures Ammoniak. CLARY (*N. J. Pharm.* 6, 51). — Die bei 1 u. 2 vom Iodoform abfiltrirten Flüssigkeiten liefern beim Abdampfen und Glühen Iodkalium oder Iodnatrium, mit kohlensaurem Alkali gemischt.

3. Man verfährt wie bei 2, leitet dann aber Chlorgas durch. — Man versetzt die Lösung von 2 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in 10 Th. Wasser mit 1 Th. Weingeist, erwärmt das Gemisch auf 60 bis 80°, fügt dann 1 Th. Iod in kleinen Mengen hinzu, und wartet jedesmal, bis es sich gelöst und bis sich die Flüssigkeit wieder entfärbt hat. Gegen das Ende der Operation schiesst bereits Iodoform an, welches man auf einem Filter sammelt. Man erhitzt das noch warme Filtrat wieder auf 60 bis 80°, löst wieder 2 Th. kohlensaures Natron darin auf, und leitet Chlorgas unter beständigem Schütteln rasch hindurch, damit sich das ausgeschiedene Iod gut vertheile. Das Iod muss während des ganzen Processes im Ueberschuss sein, dann bildet sich viel Iodoform. Nimmt dieses nicht weiter zu, so unterbricht man den Chlorstrom, wartet, bis sich die Flüssigkeit entfärbt hat, und sammelt das Iodoform auf dem Filter. Das hierbei erhaltene Filtrat liefert mit Chlor noch etwas Iodoform. Die Menge desselben beträgt von 100 Th. Iod 42 bis 45 bis 50 Th. (Aus dem Filtrate lässt sich nach dem Abdampfen durch, im Ueberschuss zugefügte Schwefelsäure und Salpetersäure das übrige Iod fällen, welches mit kaltem Wasser gewaschen wird. — Wendet man, statt des kohlensauren Natrons, Borax an, so erhält man eben so viel; aber phosphorsaures Natron liefert weit weniger.) FILHOL (*N. J. Pharm.* 7, 267).

Eigenschaften. Citronengelbe, undurchsichtige, perlglänzende Blättchen, SERULLAS, SCANLAN; citronengelbes abgestumpftes Hexaeder (Rhomboeder?), FERRARI u. FRISIANI. Weisse glänzende Schuppen, TADDEI. Von ungefähr 2,000 spec. Gewicht, SERULLAS; zerreiblich; zart anzufühlen, SERULLAS. Verdunstet allmälig an der Luft, schnell und ohne Zersetzung bei 100°, SERULLAS, TADDEI, und lässt sich mit Wasser ohne Zersetzung destilliren, SCANLAN. Riecht gewürzhaft, dem Safran ähnlich, SERULLAS, SCANLAN, und hustenerregend, FERRARI u. FRISIANI. Schmeckt für sich nicht merklich; in Weingeist gelöst, süss, SERULLAS; sckmeckt süss, und lässt einen unangenehmen Nachgeschmack, TADDEI; schmeckt dem Salpetrig-Vinester ähnlich, und wirkt auf den menschlichen Körper, wie Iod, FERRARI u. FRISIANI.

			SERULLAS	DUMAS	MITSCHERLICH
2 C	12	3,07	3,13	3,20	
1 H	1	0,26		0,33	0,222
3 J	378	96,67	90,00	96,47	
C^2HJ,J^2	391	100,00		100,00	

Zersetzungen. 1. Das Iodoform schmilzt bei 115 bis 120°, und verdampft dabei theils unverändert, theils in Ioddampf, Hydriodgas und zurückbleibende glänzende Kohle zersetzt. SERULLAS. Nach TADDEI entwickelt sich hierbei bloss Ioddampf.

2. Chlor zersetzt das Iodoform augenblicklich. Bei völliger Abwesenheit von Wasser und Ueberschuss von Chlor bildet sich Salzsäure, Chloriod und eine weisse, kohlenstoffhaltige Materie, durch

Waschen mit Wasser von Salzsäure und Chloriod zu befreien, welche sich fettig anfühlt, bei mässigem Erwärmen, unter Rücklassung von viel Kohle, einen campherartig riechenden Dampf entwickelt, und welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und noch leichter in Aether löst. — Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Eintragen von Iodoform in eine Flasche, welche Einfachchloriod hält, welches sich dabei stark mit Iod überladet. — Bei weniger Chlor scheidet sich, wenn man nachher Wasser zufügt, statt der weissen Materie, wenig ölige aus, schwerer als Wasser, fett anzufühlen, sehr stark, dem Terpenthinöl ähnlich, riechend. — Wirkt Chlor auf das Iodoform bei Gegenwart von wenig Wasser, so erzeugt sich Salzsäure, Chloriod und Phosgengas, auch in dem Falle, dass die Menge des Chlors gering ist. SERULLAS. — $C^2HJ^3 + 2HO + 8Cl = 2CClO + 3HCl + 3JCl$. — Wässriges Chlor wirkt selbst im Lichte gar nicht zersetzend. SERULLAS. — 3. 2 Th. Brom zersetzen 1 Th. Iodoform augenblicklich unter Wärmeentwicklung und Zischen in Bromkohlenwasserstoff (Bromiodoform BOUCHARDAT) und Bromiod. SERULLAS. — 4. Wässrige unterchlorige Säure wirkt heftig auf das Iodoform ein, entwickelt Chlor, Kohlensäure und Kohlenoxyd, bildet wässrige Salzsäure und Iodsäure und scheidet Iod ab, welches bei mehr unterchloriger Säure auch noch in Iodsäure übergeht. BALARD.

5. Ein trocknes Gemenge von Iodoform und Fünffach-Chlorphosphor zersetzt sich in einer gut verschlossenen Flasche beim Erwärmen augenblicklich; dagegen bleibt es, bei Mittelwärme der Sonne dargeboten, in den ersten 3 Monaten unverändert, und zersetzt sich dann auf einmal auf gleiche Weise in ein festes, in Wasser lösliches Gemenge von Iodphosphor und von Chloriod und in eine rothe, nicht in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche durch Kalilauge sogleich entfärbt wird, und sich wie ein Gemisch von flüssigem Iodkohlenstoff (Chloriodoform, BOUCHARDAT) und sehr wenig Oel des ölerzeugenden Gases, $C^4H^4Cl^2$, verhält. SERULLAS. — Vielleicht so: $C^2HJ^3 + PCl^5 = C^2HJCl^2 + PJ + JCl^3$. [Sollte das von SERULLAS für C^4H^4,Cl^2 gehaltene Oel nicht Chloroform, C^2HCl^3 sein?] — Auch bei der Destillation des Iodoforms mit Aetzsublimat, MITSCHERLICH, Chlorblei, Chlorzinn oder Kalomel, SERULLAS, erhält man das Chloriodoform. — 6. Mit der dreifachen Menge Zinnober erhitzt, liefert das Iodoform ein gelbes Sublimat von Iodquecksilber, mit unzersetztem Iodoform gemengt, und wenig Sulfoform als pomeranzengelbes Destillat. BOUCHARDAT. — 7. Beim Erhitzen des Iodoforms mit Cyansilber oder Cyanquecksilber erfolgt lebhafte Zersetzung, die sich von selbst weiter verbreitet, unter Sublimation von Iodcyan, dem sich bei Anwendung von Cyanquecksilber bald Iodquecksilber beimengt. BOUCHARDAT.

8. Ein Gemenge von Iodoform mit gleich viel Quecksilberoxyd geräth bei sehr gelindem Erwärmen in einer Retorte in eine heftige, mit starker Wärmeentwicklung verknüpfte, und daher von selbst fortschreitende Zersetzung, wobei Wasser mit Ameisensäure und Kohlensäure übergeht, und ein Gemenge von Halb- und Einfach-Iodquecksilber bleibt. BOUCHARDAT — Die Gleichung: $2C^2HJ^3 + 8HgO = C^2H^2O^4 + 2CO^2 + 4HgJ + 2Hg^2J$ würde diesen Vorgang erklären, wenn nach BOUCHARDAT nicht zugleich Wasser gebildet würde. — 9. Beim

Kochen mit wässrigem Kali verdampft ein Theil des Iodoforms unzersetzt, während der andere in ameisensaures Kali und Iodkalium zerfällt. DUMAS. — $C^2HJ^3 + 4KO = C^2HKO^4 + 3KJ$. — 10. Beim Erhitzen des Iodoforms mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber oder Silber (nicht mit Gold oder Platin) erhält man Iodmetall, Kohle und Wasserstoffgas. SERULLAS. — 1 Gramm Iodoform, mit Kalium bis zu dessen Schmelzpunct erhitzt, explodirt unter Erglühen mit der grössten Heftigkeit, die Gefässe zerschmetternd; wohl wegen der plötzlichen Wasserstoffgasentwicklung. DUMAS. — Schweflige, Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure wirken nach SERULLAS nicht zersetzend; dagegen nach FERRARI u. FRISIANI das Vitriolöl.

Verbindungen. Nicht merklich in Wasser, wässrigen Säuren und wässrigen Alkalien löslich, dagegen sehr leicht in Weingeist (daraus theilweise durch Wasser fällbar), Aether, flüchtigen und fetten Oelen, SERULLAS; und auch in Chloroform, BOUCHARDAT.

Bromiodoform. C^2HJ,Br^2.

SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 34, 97; auch *Schw.* 49, 241; auch *Pogg.* 9, 338. — *Ann. Chim. Phys.* 39, 225; auch *Schw.* 55, 328; auch *Pogg.* 15, 70.
BOUCHARDAT. *J. Pharm.* 23, 10; auch *Ann. Pharm.* 22, 233.

Bromiodoforme; sonst *Bromkohlenwasserstoff, Bromkohlenstoff, Hydrocarbure de Brome.* [*Meformasch.*] — Von SERULLAS 1817 entdeckt, von BOUCHARDAT seiner Zusammensetzung nach erkannt.

Entsteht beim Einwirken von Brom auf Iodoform (IV, 269).

Darstellung. Man bringt 2 Th. Brom mit 1 Th. Iodoform zusammen, fügt nach erfolgter Einwirkung Wasser hinzu, welches das gebildete Bromiod löst, decanthirt die wässrige Flüssigkeit, entzieht dem Bromiodoform durch wässriges Kali das freie Brom, stellt es in einem mit Hahn versehenen Scheidetrichter längere Zeit hin, bis sich das beigemengte iodsaure Kali erhoben hat, lässt es davon ab, und befreit es endlich durch längeres Hinstellen unter sehr verdünntem Kali (durch welches allerdings etwas Bromiodoform zerstört wird, von flüssigem Iodkohlenwasserstoff, welcher noch in kleiner Menge beigemengt ist). SERULLAS. [Der flüssige Iodkohlenwasserstoff von SERULLAS ist, wie BOUCHARDAT zeigte, C^2HJCl^2; sollte sich dieser hier erzeugt haben, so müsste das Brom Chlor enthalten haben.] — Auf 1 Th. Iodoform reicht 1 Th. Brom längst hin, denn es ist nicht nöthig, das sich ausscheidende Iod in Bromiod zu verwandeln, sondern besser, das Bromiodoform durch Decanthiren oder durch wässriges Kali vom Iod zu trennen; das Kali erzeugt zwar iodsaures Kali, doch lässt sich dieses leicht durch vorsichtiges Waschen mit Wasser und Decanthiren entfernen. Hierauf ist das Bromiodoform noch durch Schütteln mit Vitriolöl, mechanische Scheidung hiervon und nochmalige Rectification zu reinigen. BOUCHARDAT.

Eigenschaften. Farbloses Oel, bei 0° zu einer spröden, campherähnlichen Krystallmasse erstarrend, die erst über + 6° schmilzt; schwerer als Wasser. Sehr flüchtig; von durchdringend ätherischem Geruch und anhaltendem, sehr süssem, dabei etwas frischem und stechenden Geschmack. SERULLAS.

	Nach Bouchardat.	
2 C	12	4,02
H	1	0,33
J	126	42,14
2 Br	160	53,51
C^2HJ,Br^2	299	100,00

Es hält ungefähr 1 At. Iod auf 2 At. Brom. Bouchardat.

Es färbt sich nicht in Berührung mit Luft. — Es verbreitet, auf glühendes Porcellan geschüttet, weisse Nebel. — Damit befeuchtetes Papier verbreitet ohne Entflammung gelbrothe Bromdämpfe. — Es färbt sich unter Wasser, unter langsamer Zersetzung und Ausscheidung weisser Flocken, gelbroth. Es wird durch wässriges Kali allmälig in Bromkalium und in ein Gas zersetzt. Soubeiran. — Es erleidet durch grosse Mengen von Brom keine weitere Zersetzung. Bouchardat.

Es löst sich ein wenig in Wasser, und theilt ihm seinen süssen Geschmack mit. Serullas.

Chloriodoform. C^2HJ,Cl^2.

Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 25, 314; auch *Schw.* 41, 436. — *Ann. Chim. Phys.* 39, 225.
Mitscherlich. *Pogg.* 11, 164.
Bouchardat. *J. Pharm.* 23, 6; auch *Ann. Pharm.* 22, 229.

Von Serullas 1824 entdeckt, von Bouchardat seiner Zusammensetzung nach erkannt. — *Chloroiodoforme [Keformasch]*; sonst *flüssiger Iodkohlenwasserstoff, Protohydriodure de carbone.*

Bildung. Beim Erwärmen des Iodoforms mit Fünffach-Chlorphosphor und mehreren Chlormetallen (IV, 269).

Darstellung. 1. Durch Destillation von Iodoform mit gleich viel Fünffach-Chlorphosphor. — *a.* Man erhitzt das in einem Glasmörser bereitete innige, sehr trockne Gemenge in einem, mit unter sehr kaltes Wasser leitender Gasentwicklungsröhre versehenen, Kolben bis zum Schmelzen des Iodoforms. Zuerst zeigen sich einige Dämpfe von Iod, dann destillirt die neue Substanz rothgefärbt über, und sammelt sich unter dem Wasser, welches ihr bald seine Farbe nimmt. — Iod, Iodphosphor und Chloriod bleiben im Kolben; bei zu lange fortgesetztem Erhitzen würden diese ebenfalls übergehen, und durch die Erhitzung, die sie mit dem Wasser bewirken, einen Theil des Chloriodoforms zum Verdampfen bringen. — Man trennt die Flüssigkeit vom darüber stehenden sauren Wasser durch den Scheidetrichter, schüttelt sie mit wässrigem Kali, trennt dieses durch den Trichter, und wäscht sie noch mit Wasser. Um sie endlich von dem Oel des ölbildenden Gases, C^4H^4,Cl^2 [Chloroform?], zu befreien, schüttelt man sie öfters mit dem 5fachen Volum Vitriolöl, bis sie darin zu Boden sinkt (so lange sie das specifisch leichtere $C^4H^4Cl^2$ beigemischt enthält, bleibt sie lange mit dem Vitriolöl gemengt); hierauf trennt man sie vom Vitriolöl durch den Scheidetrichter, und reinigt sie wiederum durch wässriges Kali und dann durch Wasser. — Fügt man das Vitriolöl vor der ersten Reinigung mit Kali hinzu, so erfolgt eine Zersetzung, weil die nicht mit Kali gereinigte Substanz noch eine Chlorverbindung, wahrscheinlich Einfach-Chloriod, enthält, auf welche das Vitriolöl einwirkt. Daher entwickelt auch diese Substanz, in nicht mit Kali gereinigtem Zustande aufbewahrt, nach

einiger Zeit stechende Dämpfe von Salzsäure, und gibt dann mit Kali einen Niederschlag von Iod. SERULLAS. — *b.* Man destillirt das Gemenge in einer Retorte, entfärbt das dunkelrothe Destillat durch wässriges Kali, schüttelt es mit Vitriolöl, über dem es sich sammelt, scheidet es von diesem und reinigt es durch nochmalige Destillation. BOUCHARDAT.

2. Durch Destillation von Iodoform mit gleich viel Einfach-Chlorquecksilber. MITSCHERLICH, SERULLAS, BOUCHARDAT. — $C^2HJ^3+2HgCl = C^2HJCl^2 + 2HgJ$. Das Verfahren ist hierbei dasselbe.

Eigenschaften. Durchsichtige, blassgelbe (nach dem Schütteln mit Wasser, durch dessen Beimengung, undurchsichtige, weissliche), ölige Flüssigkeit, auch in der stärksten Kälte nicht erstarrend, unzersetzt verdampfbar. SERULLAS. Von ungefähr 1,96 spec. Gewicht. BOUCHARDAT. Riecht eigenthümlich durchdringend, ätherisch und angenehm, SERULLAS; dem Chloroform ähnlich, BOUCHARDAT. Hat einen stark und anhaltend süssen und zugleich frischen Geschmack, dem der Pfeffermünze ähnlich. SERULLAS.

			BOUCHARDAT
2 C	12	5,72	6,00
H	1	0,48	0,51
J	126	60,06	
2 Cl	70,8	33,74	
C^2HJ,Cl^2	209,8	100,00	

Nach BOUCHARDAT hält die Verbindung auf 1 At. Iod 2 Chlor. — Destillirt man das Iodoform, statt mit der gleichen, mit der doppelten Menge Aetzsublimat, so erhält man ein Destillat, welches auf 5 At. Chlor bloss 1 At. Iod hält [etwa = C^2HJCl^2,C^2HCl^3], ebenfalls in Vitriolöl niedersinkend. BOUCHARDAT.

Zersetzungen. 1. Der Luft dargeboten, oder in verschlossenen Gefässen unter Wasser gebracht, nimmt das Chloriodoform schnell eine rosenrothe Farbe an, die immer intenser wird. SERULLAS. — Verbrennt nicht an einer Kerzenflamme; sein mit Sauerstoffgas gemengter Dampf ist weder durch diese, noch durch den elektrischen Funken entzündbar. SERULLAS. — 2. Es entwickelt, auf glühende Porcellanstücke oder auf glühende Kohlen gegossen, Ioddampf und den Geruch des Iodoforms. SERULLAS. — 3. In Berührung mit Chlorgas gesteht es sogleich durch Bildung von Dreifach-Chloriod. SERULLAS. — 4. Beim Erhitzen mit concentrirtem Kali zersetzt es sich, leichter als Chloroform, in ameisensaures Kali, Iodkalium und Chlorkalium. BOUCHARDAT. — $C^2HJCl^2 + 4KO = C^2HKO^4 + KJ + 2KCl$. — 5. In Dampfgestalt durch glühendes Eisen geleitet, liefert es Iodeisen, Wasserstoffgas und viel Kohle. 1 Gramm liefert hierbei 3 Centiliter Wasserstoffgas. SERULLAS. — Wässriges Chlor und Vitriolöl wirken nicht zersetzend. SERULLAS.

Verbindungen. Ein wenig in Wasser löslich, dem es seinen Geruch und frischen Geschmack in hohem Maasse ertheilt. Mit dem Oel des ölerzeugenden Gases mischbar. SERULLAS.

c. *Nebenkern* C^2BrH.

Bromoform. $C^2HBr^3 = C^2HBr,Br^2$.

LÖWIG. *Ann. Pharm.* 3, 295.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 56, 120; Ausz. *Pogg.* 31, 654.

Formylbromid, Perbromure de Formyle, Bromoforme [*Meformam*]; sonst: *flüssiger Bromkohlenstoff.*

Von Löwig 1832 entdeckt, von Dumas seiner Zusammensetzung nach erkannt.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung des Bromals durch wässrige fixe Alkalien. Löwig. — 2. Bei der Zersetzung des Holzgeists, Lefort, des Weingeists oder Acetons, Dumas, durch Brom und wässrige fixe Alkalien. — 3. Bei der Behandlung von wässriger Citronsäure oder Aepfelsäure mit Brom. Cahours (*Compt. rend.* 21, 814). — 4. Fast alle indifferentere organische Verbindungen, mit verdünntem Brom destillirt, liefern ein wässriges Destillat, welches eine geringe Menge Bromoform gelöst hält. Löwig.

Darstellung. 1. Man destillirt Bromal mit überschüssigem wässrigen Kali, gieſst das wässrige Destillat vom Bromoform ab, und entwässert dieses vollends durch Vitriolöl. Löwig. — 2. Man destillirt Weingeist oder Aceton mit wässrigem Bromkalk, trennt die übergegangene wässrige Schicht vom niedersinkenden Oel, schüttelt dieses mit Vitriolöl, trennt es hiervon mittelst des Stechhebers, rectificirt dasselbe, stellt es mit Chlorcalcium unter öfterem Schütteln längere Zeit zusammen, um Wasser und Weingeist zu entziehen, und trennt es von dem darauf schwimmenden Chlorcalcium. Dumas. — 3. Man fügt zu einer Lösung von 1 Th. Kalihydrat oder Natronhydrat in 1 Th. Holzgeist, welche man möglichst kalt erhält, nach und nach Brom, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu färben, und rectificirt das sich bald als ölige Schicht zu Boden setzende Bromoform über Chlorcalcium, welches den unzersetzt gebliebenen Holzgeist zurückhält. Lefort (*Compt. rend.* 23, 229).

Eigenschaften. Wasserhelles Oel, von 2,13 spec. Gewicht; riecht äuſserst angenehm gewürzhaft, schmeckt eigenthümlich süſs. Löwig. Weniger flüchtig, als Chloroform. Dumas.

			Dumas	Löwig
2 C	12	4,75	5,41	
H	1	0,39	0,47	
3 Br	240	94,86	94,12	93,24
C^2HBr^3	253	100,00	100,00	

Zersetzungen. 1. Der Dampf des Bromoforms, durch eine glühende Glasröhre geleitet, bleibt einem Theil nach unzersetzt, und zerfällt dem andern Theil nach in Kohle und Bromdampf. Löwig. — 2. Das Bromoform für sich lässt sich nicht entzünden; ein damit befeuchteter Glasstab, in die Weingeistflamme gehalten, gibt eine trübe ruſsige Flamme. Löwig. — 3. Es zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge viel leichter, als das Chloroform, weil es minder flüchtig ist, in Bromkalium und ameisensaures Kali. Dumas. — $C^2HBr^3 + 4KO = 3KBr + C^2HKO^4$. — 4. Der Dampf, über glühenden Baryt oder Kalk geleitet, liefert Brommetall, kohlensaures Alkali und etwas Kohle; und über glühendes Eisen geleitet, Bromeisen, mit Kohle umgeben, und kein Gas [?]. Das Kalium wirkt bei Mittelwärme nicht ein, aber im Dampf des Bromoforms erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Lichte zu, mit Kohle gemengtem, Bromkalium. Löwig.

Verbindungen. Das Bromoform löst sich sehr wenig in Wasser, welches dessen Geruch und Geschmack annimmt. — Es löst wenig Phosphor oder Schwefel, aber viel Iod. — Es löst sich in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen. Löwig.

d. *Nebenkern* C^2Br^2.

Einfach-Bromkohlenstoff. C^2Br^2.

Löwig. Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg 1829. 42. — *Ann. Pharm.* 3, 292.

Fester Bromkohlenstoff [*Formem*].

Darstellung. 1. Man fügt zu Weingeist von 36° Bm nach und nach so lange Brom, bis die sich erhitzende Flüssigkeit heftig aufzubrausen beginnt, versetzt sie nach dem Erkalten so lange mit weingeistigem Kali, bis Entfärbung eingetreten ist, fügt dann Wasser hinzu, und lässt den Weingeist bei gelinder Wärme verdunsten. Beim Erkalten scheidet sich zuerst ein citronengelbes Oel ab, dann fester Bromkohlenstoff, welchen man durch Auflösen in Weingeist und Fällen durch Wasser reinigt. — 2. Man destillirt absoluten Weingeist mit Brom, schüttelt die untere rothgelbe Schicht des Destillats, welche aus freies Brom haltendem Brom-Vinester, C^4H^5Br, besteht, mit Kali, worauf die entfärbte Flüssigkeit sich in einigen Tagen trübt, dann den Bromkohlenstoff absetzt. — 3. Man destillirt ein längere Zeit hingestelltes Gemisch von Aether und Brom, wo zuerst Hydrobrom, dann flüssiger Bromkohlenstoff [wohl $C^4H^4Br^2$] übergeht, und versetzt den bräunlichen Rückstand erst mit Kali, dann mit Wasser, wodurch sogleich der feste Bromkohlenstoff in vorzüglich reichlicher Menge ausgeschieden wird, auf einem Filter zu sammeln. (Völckel (*Ann. Pharm.* 41, 119) erhielt bei Wiederholung dieses Verfahrens bei variirenden Verhältnissen von Aether und Brom, die Monate lang auf einander wirkten, durch Zusatz von Kali zum Destillationsrückstand wohl ein sich ausscheidendes Oel, aber nichts Festes). — 4. Sättigt man das aus der Kreuznacher Soole dargestellte Brom mit wässrigem Kali und dampft das Gemisch ab, so setzt sich daraus häufig fester Bromkohlenstoff, der dem Brom beigemischt gewesen war, in geschmolzener Gestalt nieder.

Eigenschaften. Weiſse, undurchsichtige, campherähnliche, fettig anzufühlende Schuppen, leicht zerreiblich, schwerer als Wasser. Schmilzt bei 50° zu einem wasserhellen Oele; verdampft und sublimirt sich bei 100° in perlglänzenden Nadeln. Riecht sehr gewürzhaft, dem Salpetrig-Vinester ähnlich, schmeckt gewürzhaft brennend, hinterher kühlend und anhaltend süſs.

			Löwig
2 C	12	6,98	
2 Br	160	93,02	93,92
C^2Br^2	172	100,00	

Zersetzungen. Verbrennt in der Weingeistflamme unter Bildung von Hydrobrom-Nebeln, erlischt aber beim Herausnehmen aus der Flamme. Bildet im geschmolzenen Zustande mit Chlorgas sogleich

Chlorbrom [und einen Chlorkohlenstoff?]. — Liefert, mit Quecksilberoxyd erhitzt, oder in Dampfgestalt durch glühendes Zink-, Eisen- oder Kupferoxyd geleitet, Brommetall und kohlensaures Gas. — Sein Dampf, über glühendes Zink, Eisen oder Kupfer geleitet, zerfällt in Brommetall und Kohle, ohne alle Gasentwicklung. — Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne alle Wirkung. Die weingeistige Lösung trübt nicht Silberlösung, und wird nicht durch Kochen mit Kali zersetzt.

Verbindungen. Löst sich wenig in Wasser, diesem seinen Geruch und süfsen gewürzhaften Geschmack ertheilend. — Löst sich leicht in Weingeist und Aether. Löwig.

Vielleicht ist diese Verbindung C^4Br^4.

e. Nebenkern C^2ClH.

Chlormethylas. C^2ClH.

Chloromethylase, [*Formak*]. — Von Laurent 1836 (*Ann. Chim. Phys.* 63, 382; auch *J. pr. Chem.* 11, 236) entdeckt.

Setzt sich bei der Zersetzung des Chloressig-Formesters ($C^6H^3Cl^3O^4 = C^2H^3O,C^4Cl^3O^3$) durch wässriges Kali als ein Oel ab. Dieses ist schwerer als Wasser, lässt sich ohne Zersetzung destilliren, wird durch Kalilauge nicht zersetzt, löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether.

			Laurent
2 C	12	24,80	25,9
H	1	2,06	2,9
Cl	35,4	73,14	71,2
C^2HCl	48,4	100,00	100,0

Wird von Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 67, 312) als Chlorformyl = C^2H,Cl betrachtet.

Chloroform. C^2ClH,Cl^2.

Soubeiran. *Ann. Chim. Phys.* 48, 131; auch *J. Pharm.* 18, 1; Ausz. *Schw.* 65, 104.
Liebig. *Ann. Pharm.* 1, 198; auch *Pogg.* 24, 259.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 56, 115; Ausz. *Pogg.* 31, 653.
Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 71, 377; auch *Ann. Pharm.* 33, 328; auch *J. pr. Chem.* 19, 210.

Formylchlorid, Perchlorure de formyle, Éther hydrochlorique de methylène bichloruré, Formène trichloré, [*Keformak*].

Von Soubeiran 1831 als *Éther bichloriqne*, von Liebig 1832 als Chlorkohlenstoff entdeckt, von Dumas 1834 seiner Zusammensetzung nach erkannt.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung des C^2H^3Cl oder des $C^2H^2Cl^2$ durch Chlor im Sonnenlichte. Regnault. — 2. Bei der Zersetzung des Chlorals durch wässrige fixe Alkalien. Liebig. — 3. Bei der Zersetzung des Holzgeists, Dumas u. Peligot, — des Weingeists, Soubeiran, — oder des Acetons, welches mehr Chloroform liefert, Liebig, durch wässrigen Chlorkalk, welcher überschüssigen Kalk hält. Auch beim Einleiten von Chlorgas in weingeistiges Kali. Soubeiran. — 4. Beim Vermischen der schweren Salznaphtha zuerst mit weingeistigem Kali, dann mit viel Wasser. Liebig. — 5. Beim Kochen von Chloressigsäure mit wässrigem Ammoniak oder Kali.

DUMAS. — 6. Beim Erhitzen von essigsaurem Kali mit Chlorkalk. BONNET.

Darstellung. 1. Man lässt Chlorgas mit dem Gas des Chlorformafers im Sonnenlichte zusammentreten (IV, 243); das in den 2 Woulfeschen Flaschen verdichtete Gemisch von C^2HCl^3 und $C^2H^2Cl^2$ geht bei reichlicherem Durchleiten von Chlorgas ohne Abkühlung der Flaschen fast ganz in Chloroform über. Durch Rectification mit gewechselter Vorlage wird der Rest des $C^2H^2Cl^2$, welches zuerst übergeht, beseitigt. REGNAULT. — 2. Man destillirt Chloral mit überschüssigem wässrigen Kali, Natron oder Baryt, oder mit Kalkmilch, schüttelt das mit übergegangene ölige Product wiederholt mit Wasser, befreit es davon möglichst durch Decanthiren, und destillirt es mit dem 6- bis 8-fachen Volum Vitriolöl in einem ganz trocknen Apparate. LIEBIG. — 3. Man trägt 16 Th. Chlorkalk in Wasser, destillirt die decanthirte Lösung mit 1 Th. Holzgeist, scheidet das Oel vom darüber stehenden wässrigen Destillat, schüttelt es mit Vitriolöl und rectificirt es über fein gepulvertem Baryt. DUMAS u. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 58, 15). — 4. Man erhitzt gelinde in einer Retorte die klar decanthirte Lösung von 6 Th. Chlorkalk in 30 Th. Wasser mit 1 Th. Weingeist von 33° Bm, entfernt, sobald das Aufkochen beginnt, das Feuer, indem die Destillation von selbst weiter geht, bis alles Chloroform über ist, befreit das (aus einer untern Schicht von Chloroform, und einer obern Schicht von in wässrigem Weingeist gelöstem Chloroform bestehende) Destillat durch Schütteln mit Quecksilber vom freien Chlor, rectificirt es im Wasserbade, beseitigt die obere Schicht, bringt die untere in einer Retorte einige Stunden mit Chlorcalcium in Berührung und destillirt dann bei höchstens 70°. SOUBEIRAN. — DUMAS schüttelt das nach 3 oder 4 erhaltene Chloroform, nachdem es von der wässrigen Schicht getrennt ist, heftig mit dem 6fachen Volum Vitriolöl, nimmt es von diesem mittelst des Stechhebers ab, destillirt es im Wasserbade mit wenig frischem Vitriolöl, rectificirt es dann über Chlorcalcium und behandelt es noch einmal mit Vitriolöl. Das reine Chloroform darf das Vitriolöl nicht mehr färben. — 5. Man leitet durch in 24 Th. Wasser vertheiltes Kalkhydrat so lange Chlorgas, bis der meiste Kalk verschwunden ist, fügt so viel Kalkmilch hinzu, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt, klärt diese durch Subsidiren und Decanthiren, mischt hiervon 24 Th. mit 1 Th. Holzgeist, Weingeist oder Aceton, und destillirt das Gemisch nach 24 Stunden aus einer nur zu $^2/_3$ damit gefüllten Retorte. Das Destillat, mit Wasser gemischt, scheidet das Chloroform ab, welches im Wasserbade rectificirt, dann mit Chlorcalcium digerirt, endlich mit Vitriolöl nochmals destillirt wird. LIEBIG (*Chim. org.* 1, 576). — 6. Man destillirt gleiche Theile essigsauren Kalk und Chlorkalk in einer irdenen Retorte, fällt aus dem Destillate das Chloroform durch Wasser und rectificirt es über Chlorcalcium. BONNET (*L'Institut* 1837, Nr. 196, 47; auch *J. pr. Chem.* 10, 207). — Etwa so: $C^4H^3CaO^4 + 3(CaO,ClO) = C^2HCl^3 + 2CO^2 + 4CaO + 2HO$.

Eigenschaften. Wasserhelles Oel von 1,480 spec. Gew. bei 18°, LIEBIG; 1,491 bei 17°, REGNAULT. Siedet in Berührung mit Platindrath bei 27″ 7‴ Luftdruck in einem trocknen Gefäfse bei 60,8°,

aber bei Gegenwart von Wasser schon bei 57,3°, Liebig; siedet bei 61°, Regnault, bei 70°, Soubeiran. Dampfdichte = 4,199, Dumas, 4,230, Regnault. Riecht sehr angenehm, durchdringend, schmeckt süfs und feurig, und bewirkt beim Einathmen seines Dampfes süfsen Geschmack im Gaumen. Soubeiran.

			Dumas	Regn.	Liebig	Soubeir.		Maafs	Dichte
2 C	12	10,07	10,21	10,16	11,68	13,76	C-Dampf	2	0,8320
H	1	0,84	0,92	0,92		2,20	H-Gas	1	0,0693
3 Cl	106,2	89,09	88,87		88,18	82,98	Cl-Gas	3	7,3629
C^2HCl^3	119,2	100,00	100,00			98,94		2	8,2642
								1	4,1321

Zersetzungen. 1. Durch Glühhitze scheint der Dampf des Chloroforms theils in Anderthalbchlorkohlenstoff und Wasserstoffgas, theils in Kohle, Salzsäure und Chlor zersetzt zu werden. — $2C^2HCl^3 = C^4Cl^6 + 2H$; und $C^2HCl^3 = C^2 + HCl + Cl^2$. — 2 Gramm Chloroform durch eine glühende Glasröhre geleitet, liefern unter Absatz von Kohle lange federartige Krystalle vom Geruch des Anderthalbchlorkohlenstoffs, C^4Cl^6, und 7 C. C. Meter Gas, von welchen 4 durch Wasser verschluckbar sind, und die übrigen 3 mit grüner Flamme verbrennen. Liebig. — Es liefert dabei Kohle, nebst feinen Nadeln von Julins Chlorkohlenstoff, C^4Cl^2, und ein Gemenge von Chlorgas und salzsaurem Gas. Regnault. — Leitet man den Dampf durch eine rothglühende, mit grobem Porcellanpulver gefüllte Porcellanröhre, so erhält man unter Absatz von viel Kohle salzsaures Gas mit wenig Chlorgas und wenig brennbarem Gas; ist die Röhre mit zu grobem Porcellanpulver gefüllt, so hält das Gas viel freies Chlor, und im kälteren Theile der Röhre findet sich eine Flüssigkeit, welche das Papier, gleich einem Oel, durchsichtig macht. Soubeiran. — 2. Das Chloroform lässt sich an der Luft nicht entzünden, auch nicht bei Anwendung eines Dochtes; aber sein Dampf, in die Weingeistflamme geleitet, brennt mit Rauch, und ein Gemisch mit Weingeist zu gleichen Maafsen brennt mit stark rufsender Flamme und stechendem Geruch, unter Entwicklung von Salzsäure. Soubeiran, Liebig. Die Flamme einer Kerze färbt es grün. Liebig. — 3. In einem Strom von trocknem Chlorgas wiederholt destillirt, zersetzt es sich in HCl und C^2Cl^4. Regnault. — In einer mit trocknem Chlorgas gefüllten Flasche der Sonne dargeboten, bildet das Chloroform Salzsäure und eine krystallische Materie, wohl einen Chlorkohlenstoff, die aber beim Sammeln durch die Feuchtigkeit der Luft verschwindet. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 66, 318). — 4. Es entwickelt beim Erhitzen mit Salpetersäure nur wenig salpetrige Dämpfe. Soubeiran. — 5. Unter Vitriolöl aufbewahrt, entwickelt es allmälig salzsaure Dämpfe. Dumas. — Die weingeistige Lösung des Chloroforms, mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt, setzt in 4 Wochen noch kein Chlorsilber ab. Soubeiran. — 6. In einer verschlossenen Röhre mit Kalilauge gekocht, zerfällt es in ameisensaures Kali und Chlorkalium; doch ist die Zersetzung unvollständig. Dumas. — $C^2HCl^3 + 4KO = C^2HKO^4 + 3KCl$. — Beim Kochen mit ätzenden Alkalien an offener Luft zersetzt sich das Chloroform nicht. Liebig. Weingeistiges Kali zersetzt das Chloroform in der Kälte langsam; beim Erwärmen schnell unter Bildung von Chlorkalium und einem gelben, nach Römischkümmelöl riechenden flüchtigen Oel, welches sich bei Wasserzusatz ausscheidet. Soubeiran. — Weingeistiges Kali erzeugt bei längerem Kochen mit Chloroform ameisensaures Kali. Regnault. — 7. Wird der Dampf über glühenden Baryt oder Kalk geleitet, so erhält man Chlormetall, kohlensaures Salz und Kohle, und zwar, wenn die Hitze mäfsig ist, ohne alles Gas, während bei stärkerem Glühen durch die

Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Alkali Kohlenoxydgas entsteht. LIEBIG. — Erhitzter Baryt oder Kalk wird im darüber geleiteten Dampfe glühend, und verwandelt sich in Chlormetall unter Absatz von Kohle und Entwicklung von Wasserdampf und brennbarem Gas. SOUBEIRAN. — 8. Das Chloroform lässt sich ohne alle Zersetzung über Kalium destilliren; aber Kalium im Dampfe des Chloroforms erhitzt, entzündet sich mit Explosion und bildet mit Kohle gemengtes Chlorkalium. LIEBIG. — Das Chloroform zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Cyan-Kalium, -Quecksilber oder -Silber; auch nicht bei Zusatz von Weingeist. BOUCHARDAT.

Verbindungen. Das Chloroform löst sich ein wenig in Wasser, unter Mittheilung seines süfsen Geschmacks. SOUBEIRAN.

Es löst Phosphor, Schwefel und Iod, LIEBIG; das Iod lässt sich durch Kali wieder entziehen, BOUCHARDAT. — Es löst sich nicht in Vitriolöl.

Es löst Iodoform, welches beim Verdunsten gröfstentheils wieder anschiefst. BOUCHARDAT.

Es mischt sich mit Weingeist nach allen Verhältnissen, SOUBEIRAN, daraus durch Wasser theilweise fällbar, LIEBIG; wenig Chloroform liefert mit viel schwachem Weingeist eine sehr gewürzhafte, süfse Flüssigkeit. SOUBEIRAN.

Es löst sich leicht in Vinäther. LIEBIG.

Bichlorformäther. C^2ClH,ClO.

REGNAULT (1839). *Ann. Chim. Phys.* 71, 396; auch *Ann. Pharm.* 34, 29; auch *J. pr. Chem.* 19, 271.

Formyl-Aci-Bichlorid BERZ. *Éther methylique bichloruré*, [*Nakaformak*].

Man lässt auf den Chlorformäther längere Zeit in lebhaftem Tageslicht Chlor einwirken. In der Sonne ist die Wirkung oft so heftig, dass Entzündung eintritt; auch entsteht hier vorzugsweise C^2Cl^3O.

Flüssig, von 1,606 spec. Gew. bei 20°; siedet bei ungefähr 130°; Dampfdichte 6,367; riecht wie C^2H^2ClO, nur schwächer. — Geht durch mehr Chlor im Sonnenlichte in C^2Cl^3O über. REGNAULT.

			REGNAULT		Maafs	Dichte
2 C	12	13,07	13,07	C-Dampf	2	0,8320
H	1	1,09	1,12	H-Gas	1	0,0693
2 Cl	70,8	77,12	76,92	Cl-Gas	2	4,9086
O	8	8,72	8,98	O-Gas	½	0,5546
C^2Cl^2,HO	91,8	100,00	100,00		1	6,3645

Gepaarte Verbindungen.

Schwefligsaurer Trichlorformafer. $C^2Cl^3H,2SO^2$.

Schwefligsaures Kohlenchlorid von KOLBE, welcher die Formel annimmt: $C^2Cl^2,2SO^2$. *Methole trichlorosulfuré* von GERHARDT, nach dessen wahrscheinlicherer Vermuthung die Formel ist: $C^2HCl^3,2SO^2$.

Von KOLBE (*Ann. Pharm.* 54, 153) 1845 entdeckt und untersucht.

Entsteht beim Einwirken von schwefliger Säure, Hydrothion, Einfachchlorzinn oder von Schwefelsäure mit Zink oder Eisen, immer bei Gegenwart von Wasser, auf die campherartige Verbindung $CSCl^2O^2 = C^2Cl^4S^2O^4$ von BERZELIUS u. MARCET (I, 755).

Darstellung. Man leitet durch die weingeistige Lösung der campherartigen Verbindung $C^2Cl^4S^2O^4$ so lange schwefligsaures Gas, bis sie nicht mehr durch Wasser gefällt wird. — Auch kann man die Verbindung längere Zeit mit concentrirter schwefliger Säure digeriren, doch erfolgt so die Umwandlung langsamer. In beiden Fällen bildet sich zugleich Salzsäure und Schwefelsäure.

Da sich dieses Product wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht für sich erhalten und analysiren lässt, so schliefst KOLBE blofs aus seiner Bildungsweise, dass es = C^2Cl^2,S^2O^4 sei: $C^2Cl^4S^2O^4 + 2SO^2 + 2HO = C^2Cl^2S^2O^4 + 2SO^3 + 2HCl$. — Aber GERHARDT (*N. J. Pharm.* 8, 229) hält, wohl richtiger, die Verbindung für C^2HCl^3,S^2O^4, und nimmt für ihre Bildung folgende Gleichung an, welche mit der von KOLBE übereinkommt, nur dass sich 1 HCl weniger ausscheidet: $C^2Cl^4S^2O^4 + 2SO^2 + 2HO = C^2HCl^3S^2O^4 + 2SO^3 + HCl$.

Die so erhaltene wässrige oder weingeistige Lösung ist, nachdem die überschüssige schweflige Säure durch Erwärmen entfernt wurde, geruchlos und farblos.

Beim Aussetzen der Lösung an die Luft bildet sich durch Oxydation Phosgen und Schwefelsäure, so dass sie, auf einer Fläche ausgebreitet, das ganze Zimmer mit dem erstickenden Geruch dieser beiden Producte füllt. KOLBE. — $C^2Cl^2S^2O^4 + 4 O = 2CClO + 2SO^3$. — Nach GERHARDT's Formel mufs zugleich Salzsäure entstehen: $C^2HCl^3S^2O^4 + 4 O = 2CClO + 2SO^3 + HCl$. — Aus der wässrigen Lösung fällt Chlor wieder die BERZELIUS-MARCET'sche Verbindung. KOLBE. — $C^2Cl^2S^2O^4 + 2Cl = C^2Cl^4S^2O^4$. — Nach GERHARDT: $C^2HCl^3S^2O^4 + 2Cl = C^2Cl^4S^2O^4 + HCl$. — Brom gibt einen ähnlichen Niederschlag, der neben Chlor auch Brom hält. KOLBE. — Iod gibt keinen Niederschlag. — Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Kali erhält man das Kalisalz der bichlormethyl-schwefligen Säure. KOLBE. — $C^2Cl^2S^2O^4 + KO + HO = C^2HKCl^2S^2O^6$. KOLBE. Oder: $C^2HCl^3S^2O^4 + 2KO = C^2HKCl^2S^2O^6 + KCl$. GERHARDT.

KOLBE betrachtet diese Verbindung nach seiner Formel $C^2Cl^2S^2O^4 = C^2Cl^2,2SO^2$ als schwefligsauren Chlorkohlenstoff; GERHARDT nach der seinigen, $C^2HCl^3S^2O^4 = C^2HCl^3,2SO^2$, als Verbindung von Sumpfgas, in welchem 3 H durch 3 Cl substituirt sind, mit 2 At. schwefliger Säure. Man könnte auch GERHARDT's Formel schreiben: C^2HCl,Cl^2O^2,S^2O^2; hiernach wäre es Holzgeist, in welchem 3 H durch 3 Cl substituirt sind, mit unterschwefliger Säure verbunden.

Trichlormethyl-schweflige Säure. $C^2Cl^3HO^2,2SO^2$.

Chlorkohlen-Unterschwefelsäure KOLBE, *Acide sulfoformique trichloré* LAURENT, *Acide metholique trichlorosulfuré* GERHARDT.

Geschichte, Bildung und *Darstellung* (IV, 249).

Die Säure schiefst beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung in kleinen farblosen Säulen an, welche nach völligem Eintrocknen im Vacuum über Vitriolöl, dann bei 100° eine feste, geruchlose, sehr saure Masse bilden, worin noch 2 At. Wasser enthalten sind.

Trockne Säure (unbekannt) nach KOLBE.		
2 C	12	6,02
H	1	0,50
3 Cl	106,2	53,32
2 S	32	16,06
6 O	48	24,10
$C^2HCl^3S^2O^6$	199,2	100,00

$C^2Cl^3,S^2O^5 + HO$, KOLBE. $C^2HCl^3,2SO^3$, LAURENT, GERHARDT.

Die wasserhaltende Säure schmilzt bei ungefähr 130°, fängt bei 160° an zu sieden, und verflüchtigt sich dem kleineren Theile nach unzersetzt, während der gröfsere in schwefligsaures, salzsaures und Phosgen-Gas zersetzt wird [unter Freiwerden der 2 At. Wasser]. $C^2Cl^3HS^2O^6 = 2SO^2 + HCl + 2CClO$. — Die Säure wird durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Chromsäure oder mit überschüssigem wässrigen Ammoniak oder Kali nicht zersetzt.

Die wässrige Säure löst das Zink ohne Gasentwicklung zu bichlormethylschwefligsaurem Zinkoxyd und Chlorzink auf. $C^2Cl^3HS^2O^6 + 2Zn = C^2Cl^2HZnS^2O^6 + ZnCl$. — Das in Wasser gelöste Kalisalz, $C^2Cl^3KS^2O^6$, wird durch den galvanischen Strom, wenn keine freie Säure vorhanden ist, in das Salz $C^2H^3KS^2O^6$ umgewandelt (IV, 251). — Wirkt auf die wässrige Säure, $C^2Cl^3HS^2O^6$, Kaliumamalgam (1 Kalium auf 100 Quecksilber) in geringer Menge ein, so bildet sich $C^2Cl^2HKS^2O^6$; bei mehr Amalgam entsteht $C^2ClH^2KS^2O^6$, und bei noch mehr $C^2H^3KS^2O^6$; diese Umwandlungen erfolgen unter starker Wärmeentwicklung und unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium und Kali; erst nach vollständiger Beendigung dieser Umwandlungen entwickelt das Amalgam auch Wasserstoffgas. Kolbe.

Die Säure ist sehr zerfliefslich.

Sie treibt aus den Salzen der flüchtigen organischen Säuren und selbst der Salzsäure die Säuren vollständig aus. Ihre Salze schmecken meistens herb metallisch. Beim Glühen zerfallen sie in Chlormetall und in gleiche Maafse von schwefligsaurem und Phosgengas. $C^2Cl^3KS^2O^6 = KCl + 2SO^2 + 2CClO$. — Sie lösen sich in Wasser und Weingeist. Kolbe.

Ammoniaksalz. Die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Säure liefert beim freiwilligen Verdunsten grofse luftbeständige Säulen, welche beim Erhitzen in Salmiak, schweflige Säure und Phosgen zerfallen. $NH^3,C^2Cl^3HS^2O^6 = NH^4Cl + 2SO^2 + 2CClO$.

Kalisalz. *Darstellung* (IV, 249). Durch Umkrystallisiren zu reinigen. Dünne durchsichtige Tafeln, von widrig herbem Geschmack, an der Luft verwitternd, und bei 100° 7,1 Proc. (2 At.) Wasser verlierend. Lässt sich ohne Zersetzung auf 300° erhitzen, zerfällt bei stärkerer Hitze auf die angegebene Weise; das zurückbleibende Chlorkalium ist ganz frei von Schwefelsäure.

	Bei 100° getrocknet.		Kolbe
2 C	12	5,06	4,90
3 Cl	106,2	44,73	44,70
K	39,2	16,51	16,44
2 S	32	13,48	13,20
6 O	48	20,22	20,76
$C^2Cl^3KS^2O^6$	237,4	100,00	100,00

Natronsalz. Wird wie das Kalisalz erhalten. Dünne rhombische, leicht verwitternde Tafeln, leichter in Wasser löslich, als das Kalisalz.

Barytsalz. *Darstellung* (IV, 249). Krystallisirt beim Erkalten der heifsen wässrigen Lösung in kleinen farblosen Blättchen, aber beim freiwilligen Verdunsten in gröfsern Tafeln. Die Krystalle, bei 100° getrocknet, halten noch 3,05 Proc. (1 At.) Wasser zurück, welches bei 150° entweicht.

	Bei 100° getrocknet.		Kolbe
2 C	12	4,35	4,35
3 Cl	106,2	38,51	38,70
Ba	68,6	24,87	24,54
2 S	32	11,60	
6 O	48	17,41	
1 Aq	9	3,26	3,37
$C^2Cl^3BaS^2O^6$,Aq	275,8	100,00	

Bleisalz. — *a. Basisch.* Die wässrige Lösung des Salzes *b*, mit Bleioxyd gekocht, gibt ein alkalisch reagirendes, durch die Kohlensäure der Luft fällbares Filtrat, welches beim Verdunsten im Vacuum eine amorphe Salzmasse lässt.

b. Einfach. Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung schiefst es in breiten Tafeln an, welche Lackmus röthen, süfs und herb schmecken und 6,1 Proc. (2 At.) Wasser halten, welches bei 100° entweicht; bei 150° beginnt die Zersetzung.

	Krystallisirt		Kolbe
2 C	12	3,75	3,85
3 Cl	106,2	33,17	
Pb	104	32,48	32,60
2 S	32	9,99	
6 O	48	14,99	
2 Aq	18	5,62	6,10
$C^2Cl^3PbS^2O^6$,2Aq	320,2	100,00	

Kupfersalz. Luftbeständige, kleine Tafeln, 5 At. Wasser haltend, von welchen sich blofs 2 At. bei 180°, und die 3 übrigen erst bei anfangender Zersetzung austreiben lassen.

Silbersalz. Die wässrige Lösung, bei abgehaltenem Licht im Vacuum verdunstend, liefert wasserhelle Säulen, Lackmus röthend, von süfslich metallischem Geschmack, sich im Licht und beim Kochen ihrer Lösung schwärzend. Befreit man sie jedoch durch Erhitzen auf 100° von den 2 At. Krystallwasser, welches sie enthalten, so bleiben sie im Sonnenlichte farblos. Kolbe.

	Krystalle, lufttrocken.		Kolbe
2 C	12	3,70	3,55
3 Cl	106,2	32,76	
Ag	108	33,31	33,42
2 S	32	9,87	
6 O	48	14,81	
2 Aq	18	5,55	5,77
$C^2Cl^3AgS^2O^6$,2Aq	324,2	100,00	

Wegen der den Säuren $C^2H^4S^2O^6$, — $C^2H^3ClS^2O^6$, — $C^2H^2Cl^2S^2O^6$ und $C^2HCl^3S^2O^6$ zu ertheilenden Formeln vgl. aufser Kolbe auch noch Berzelius (*Pogg.* 68, 185), Laurent (*Compt. rend.* 21, 36) und Gerhardt (*N. J. Pharm.* 8, 229). Zu Gunsten der von mir vorgeschlagenen Formeln möchte der Umstand dienen, dass diese Säuren und ihre Salze bei ihren Zersetzungen nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure liefern.

f. Nebenkern C^2Cl^2.

Trichlorformäther. C^2Cl^2,ClO.

Regnault (1839). *Ann. Chim. Phys.* 71, 396; auch *Ann. Pharm.* 34, 29; auch *J. pr. Chem.* 19, 271.

Éther methylique perchloruré, [*Nakaformek*].

Man lässt trocknes Chlorgas auf den Chlorformäther, C^2H^2ClO, erst im lebhaften Tageslichte, dann im Sonnenlichte einwirken, wobei er erst in C^2HCl^2O, dann in C^2Cl^3O übergeht, von welchem ein Theil wegen seiner Flüchtigkeit durch das Chlorgas fortgerissen wird.

Flüssig; spec. Gew. 1,594; Siedpunct ungefähr 100°; Dampfdichte 4,670; Geruch heftig erstickend.

Behandelt man diese Verbindung noch 2 Tage lang in der Sonne mit Chlor, so entsteht eine Flüssigkeit, welche 9,05 Proc. C und 85,11 Cl hält; also scheint zuletzt das Chlor auch noch den Sauerstoff [als Sauerstoffgas?] zu verdrängen, um zuletzt C^2Cl^4 zu erzeugen. Regnault.

			Regnault		Maafs	Dichte
2 C	12	9,51	9,55	C-Dampf	2	0,8320
3 Cl	106,2	84,15	83,62	Cl-Gas	3	7,3629
O	8	6,34	6,68	O-Gas	½	0,5546
H			0,15			
C^2Cl^2,ClO	126,2	100,00	100,00	Dampf	2	8,7495
					1	4,3748

Während also die Gase von C^2H^3O, C^2H^2ClO und C^2HCl^2O 1-atomig sind, ist das von C^2Cl^3O halb-atomig. Hiermit hängt die scheinbare Anomalie zusammen, dass spec. Gewicht und Siedpunct von C^2Cl^3O blofs 1,594 und 100° betragen, die von C^2HCl^2O dagegen 1,606 und 130°. Es muss in der gegenseitigen Stellung der Atome eine grofse Veränderung vorgegangen sein, wodurch der Aethercharakter (1-atomiges Gas) aufgehoben, und dadurch zugleich spec. Gew. und Siedpunct, statt (wegen der Vertretung des H's durch Cl) erhöht zu werden, erniedrigt wurden. Kopp's (*Ann. Pharm.* 41, 176) Meinung, Regnault's Bestimmungen vom spec. Gew. und Siedpunct seien nicht richtig, erscheint hiernach unbegründet.

Schwefel-Trichlorformafer. C^2Cl^2,ClS.

Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 71, 408; auch *Ann. Pharm.* 34, 36; auch *J. pr. Chem.* 19, 279.

Ueberchlorhaltiger Schwefelwasserstoffäther, Éther hydrosulfurique de methylène perchloruré, Sulfure de methyle perchloruré [*Fakaformek*].

Man leitet Chlorgas in einen Ballon, welcher Schwefelformafer, C^2H^3S, hält, und im Anfange abgekühlt wird. Allmälig entsteht eine gelbe Oelschicht, die immer mehr zunimmt, während die farblose Schicht abnimmt und endlich verschwindet. Jetzt ist wahrscheinlich C^2HCl^2S, *Éther hydrosulfurique de l'esprit de bois monochloruré*, gebildet, welche Verbindung sich aber schon bei der Destillation zersetzt. Setzt man dieses gelbe Oel in einer mit trocknem Chlorgas gefüllten Flasche der Sonne aus, bis das Chlor nicht mehr einwirkt, so geht es unter weiterer Salzsäurebildung in die stinkende Flüssigkeit über, welche, durch Destillation gereinigt, die Verbindung C^2Cl^3S ist. Regnault.

			Regnault
C	12	8,94	8,40
3 Cl	106,2	79,14	
S	16	11,92	
H			0,17
C^2Cl^2,ClS	134,2	100,00	

Zweifach-Chlorkohlenstoff. C^2Cl^2,Cl^2.

REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 71, 377; auch *Ann. Pharm.* 33, 328; auch *J. pr. Chem.* 19, 210.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 73, 95.
KOLBE. *Ann. Pharm.* 45, 41 und 54, 146.

Kohlensuperchlorid KOLBE, *Éther hydrochlorique perchloruré* REGNAULT, *Formène perchloré* GERHARDT, [*Keformek*]. — Von REGNAULT 1839 entdeckt.

Bildung und *Darstellung*. 1. *Sumpfgas durch Chlor zersetzt.* $C^2H^4 + 8Cl = C^2Cl^4 + 4HCl$. Man stülpt auf eine mit Chlor gefüllte 3 [4] Liter haltende Flasche eine mit Sumpfgas gefüllte 1 Liter haltende, verbindet die beiden Mündungen mittelst einer engen Röhre, die mit Thon befestigt ist, und lässt die Sonne einwirken. So erfolgt die Mengung der Gase und die Reaction sehr langsam, und es ist keine Explosion zu befürchten. Das hierbei verdichtete Oel wird durch Rectification vom beigemengten Chloroform befreit, welches flüchtiger ist, und zuerst übergeht. DUMAS. — 2. *Chloroform durch Chlor zersetzt.* $C^2HCl^3 + Cl^2 = C^2Cl^4 + HCl$. Man erwärmt Chloroform gelinde in einer dem Sonnenlichte dargebotenen, mit Vorlage versehenen Retorte, durch deren Tubulus ein schwacher Strom von trocknem Chlorgas anhaltend geleitet wird. Das hierbei Ueberdestillirende wird wiederholt zurückgegossen. Erst wenn sich bei dieser Destillation keine Salzsäure mehr entwickelt, wird das Destillat zur Entziehung des freien Chlors mit Quecksilber geschüttelt, dann destillirt. REGNAULT. — 3. *Schwefelkohlenstoff durch Chlor zersetzt.* $C^2S^4 + 8Cl = C^2Cl^4 + 4SCl$. Man leitet ganz trocknes Chlorgas zuerst durch eine (nicht erwärmte) Schwefelkohlenstoff haltende Flasche, dessen Dampf sich dem Chlorgase beimengt, dann durch ein mit Porcellanstücken gefülltes stark glühendes Porcellanrohr. In der gut abgekühlten Vorlage sammelt sich ein gelbrothes flüssiges Gemisch von Zweifachchlorkohlenstoff und Chlorschwefel, den verdampften Schwefelkohlenstoff an Gewicht weit übertreffend. Man fügt dieses so langsam, dass keine Erhitzung entsteht, zu überschüssiger Kalilauge oder Kalkmilch, stellt das Gemenge einige Zeit unter Schütteln hin, bis der Chlorschwefel zersetzt ist, und destillirt dann. Entweder geht reiner Chlorkohlenstoff über, oder, wenn im Chlorgase zu viel Schwefelkohlenstoff verdampft oder die Hitze nicht stark genug war, mit Schwefelkohlenstoff gemischt. Dieser lässt sich noch am besten durch längeres Zusammenstellen mit Kalilauge entfernen. KOLBE.

Eigenschaften. Wasserhelles dünnes Oel von 1,599 REGNAULT, 1,56 KOLBE spec. Gew. Siedet bei 78° REGNAULT, bei 77° KOLBE. Dampfdichte 5,330 REGNAULT, 5,24 KOLBE. Riecht dem Anderthalbchlorkohlenstoff (C^4Cl^6) ähnlich, REGNAULT; riecht angenehm gewürzhaft, KOLBE.

			REGN.	DUMAS	KOLBE		Maafs	Dichte
2 C	12	7,81	7,83	7,94	7,85	C-Dampf	2	0,8320
2 Cl	141,6	92,19		91,90	92,00	Cl-Gas	4	9,8172
H				0,16				
C^2Cl^4	153,6	100,00		100,00	99,85	C^2Cl^4-Dampf	2	10,6492
							1	5,3246

Der Dampf dieser Verbindung, wiederholt durch eine lebhaft rothglühende Röhre geleitet, die mit Glasstücken gefüllt ist, zersetzt sich gröfstentheils in den Chlorkohlenstoff, C^4Cl^4, und freies Chlor; bei noch stärkerem Glühen entstehen auch Krystalle von JULIN's C^4Cl^2; glüht dagegen die Röhre nur dunkelroth, so entsteht Anderthalbchlorkohlenstoff, der aber vielleicht nicht der FARADAY'sche, C^4Cl^6, sondern ein isomerer, C^2Cl^3 ist, da seine Dampfdichte blofs 4,082 zu betragen scheint. REGNAULT. — Nach KOLBE zerfällt der Dampf in der glühenden Röhre in Chlorgas und ein flüssiges Gemisch von CCl [C^4Cl^4] und von C^2Cl^3 [C^4Cl^6], welches sich in trocknem Chlorgas in der Sonne fast augenblicklich in festes C^2Cl^3 [C^4Cl^6] verwandelt. — Der Zweifachchlorkohlenstoff verbrennt in der Weingeistflamme unter Bildung von Salzsäuredämpfen. KOLBE. — Sein Dampf, mit Hydrothiongas durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, zerfällt in Schwefelchlorkohlenstoff und Salzsäure. KOLBE. $C^2Cl^4 + 2HS = C^2Cl^2S^2 + 2HCl$. — Er wird nicht durch wässriges Kali zersetzt, und durch weingeistiges nur langsam unter Ausscheidung von Chlorkalium und kohlensaurem Kali. KOLBE. Auch lässt er sich über weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium ohne Zersetzung destilliren, REGNAULT.

Schwefel-Chlorkohlenstoff. C^2Cl^2,S^2.

KOLBE. *Ann. Pharm.* 45, 43; — 54, 147.

Bildung und *Darstellung*. 1. Man stellt einige Gramm Schwefelkohlenstoff in einer mit trocknem Chlorgas gefüllten verschlossenen geräumigen Flasche längere Zeit im Dunkeln oder im Sonnenlichte hin. Das Chlorgas verdichtet sich mit dem Schwefelkohlenstoff zu einer rothgelben Flüssigkeit, einem Gemisch von Schwefel-Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel. Letzteren zersetzt man durch hinzugefügtes Wasser, worauf man den sich als Oel abscheidenden Schwefelchlorkohlenstoff durch wiederholte Destillation über Bittererde und Wasser von anhängender Säure reinigt. — (Wenn man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff mit trocknem Chlorgas zusammenstellt, so verdunsten sie und verdichten sich dann zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, einem Gemisch von Zweifachchlorkohlenstoff und Chlorschwefel, aber bei Gegenwart einer Spur Wasser entsteht statt dessen die campherähnliche Verbindung von BERZELIUS u. MARCET. KOLBE (*Ann. Pharm.* 54, 148). — Diese letzte Angabe von der Wirkung des trocknen Chlorgases scheint der ersten zu widersprechen.) — 2. Man stellt Schwefelkohlenstoff mit dem zur Chlorentwicklung dienenden Gemisch von Salzsäure und Braunstein in einem verschlossenen Gefäfse unter öfterem Schütteln mehrere Wochen lang hin, und destillirt dann die Verbindung ab. [Nach derselben Vorschrift bereitet KOLBE (*Ann. Pharm.* 54, 152) die campherartige Verbindung von BERZELIUS u. MARCET; worin liegt der Unterschied in der Behandlung?] — 3. Man leitet den mit Hydrothiongas gemengten Dampf des Zweifachchlorkohlenstoffs durch ein mäfsig glühendes Glasrohr. $C^2Cl^4 + 2HS = C^2Cl^2S^2 + 2HCl$.

Gelbes Oel von ungefähr 1,46 spec. Gewicht, ungefähr bei 70° siedend, von heftigem Geruch, die Augen stark reizend.

			KOLBE, ungefähr
2 C	12	10,45	10,72
2 Cl	70,8	61,67	56,76
2 S	32	27,88	32,16
$C^2Cl^2S^2$	114,8	100,00	99,64

Die von KOLBE untersuchte Flüssigkeit hält nach seiner Vermuthung noch Schwefelkohlenstoff. — Die Verbindung lässt sich als Phosgen betrachten,

worin der Schwefel den Sauerstoff vertritt. Kolbe. — Sie zersetzt sich mit Kalilauge langsam unter Bildung von kohlensaurem Kali und Schwefelkalium und Absatz von farblosem öligen Zweifachchlorkohlenstoff. Wasser, rauchende Salpetersäure und andere Säuren sind ohne alle Wirkung. Kolbe.

Diese Verbindung ist wohl blofs ein veränderliches Gemisch von C^2Cl^4 und CS^2? Gm.

Gepaarte Verbindung.

Campherähnliche Verbindung von Berzelius u. Marcet. C^2Cl^4,S^2O^4.

Kolbe (*Ann. Pharm.* 54, 148).

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid Kolbe, *Methile quadrichlorosulfuré* Gerhardt.

Diese Verbindung ist zwar schon (I, 755) unter den unorganischen Verbindungen als kohlensaurer Zweifachchlorschwefel abgehandelt worden. Da es aber die neueren Versuche von Kolbe sehr wahrscheinlich gemacht haben, dass sie organischer Natur ist, und Kolbe mehrere neue Thatsachen über sie mitgetheilt hat, so wird sie auch an diesem ihr wohl richtiger gebührenden Platze aufgeführt.

Die Bildung dieses Körpers erfolgt beim Einwirken von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff; das Chlor bildet zuerst Zweifachchlorkohlenstoff und Einfachchlorschwefel ($CS^2 + 4Cl = CCl^2 + 2SCl$); dieser Chlorschwefel zerfällt dann durch Wasser in schweflige Säure, Schwefel und Salzsäure, und die schweflige Säure bleibt dann mit dem CCl^2 verbunden. ($CCl^2,2SCl + 2HO = CCl^2,SO^2 + S + 2HCl$). Allerdings ist man nicht im Stande, den für sich dargestellten Zweifachchlorkohlenstoff mit schwefliger Säure zu dieser Verbindung zu vereinigen. Kolbe. — [Doppelt genommen ist die Gleichung: $C^2S^4 + 8Cl = C^2Cl^4 + 4SCl$; hierauf: $C^2Cl^4 + 4SCl + 4HO = C^2S^2Cl^4O^4 + 4HCl + 2S$.]

Darstellung. Man füllt eine Flasche von 6 Liter Inhalt zur Hälfte mit concentrirter Salzsäure und der zur Chlorbildung nöthigen Menge Braunstein, fügt hierzu 50 Gramm Schwefelkohlenstoff, stellt die verschlossene Flasche zuerst an einen kühlen Ort, dann nach einigen Tagen in eine Temperatur von 30° (im Sommer in die Sonne) unter öfterem Schütteln und unter öfterem Lüften des Stöpsels, um eine Zersprengung zu verhüten, bis der meiste Schwefelkohlenstoff in die krystallische Verbindung übergegangen ist. Dieses lässt sich durch Zusatz von 100 bis 200 Gramm käuflicher Salpetersäure beschleunigen. Hierauf destillirt man den ganzen Inhalt in einem Kolben, der mit Liebig's gläsernem Kühlrohr (I, 256, oben) verbunden ist. Zuerst geht der noch übrige Schwefelkohlenstoff nebst einer übelriechenden gelblichen Flüssigkeit über (kein Chlorgas), hierauf sublimirt sich die krystallische Verbindung im Kühlrohr, aus dem sie sich dann losstofsen lässt. Die Ausbeute beträgt über 100 Gramm. Kolbe.

Der Körper sublimirt sich in den Aufbewahrungsflaschen in wasserhellen demantglänzenden rhombischen Tafeln, oft an den scharfen Seitenkanten, die wenig von 60° abweichen, abgestumpft, so dass fast regelmäfsige 6seitige Tafeln entstehen. Er fängt bei 135° zu schmelzen an, siedet bei 170°, und lässt sich für sich oder mit Wasser unzersetzt verflüchtigen. Spec. Gewicht des Dampfes 7,430. Der durchdringend riechende und zu Thränen reizende Dampf, in gröfserer Menge eingeathmet, erregt unerträgliches Kratzen im Schlunde, ohne übrigens der Gesundheit zu schaden. Kolbe.

			Kolbe		Maafs	Dichte
2 C	12	5,51	5,4	C-Dampf	2	0,8320
2 S	32	14,71	14,9	S-Dampf	⅓	2,2186
4 Cl	141,6	65,07	65,1	Cl-Gas	4	9,8172
4 O	32	14,71	14,6	O-Gas	2	2,2186
$C^2S^2Cl^4O^4$	217,6	100,00	100,0		2	15,0864
CCl^2,SO^2, Kolbe = $C^2Cl^4,2SO^2$ Gm.					1	7,5432

Der Dampf der Verbindung, durch ein dunkelglühendes Glasrohr geleitet, zerfällt in Zweifachchlorkohlenstoff und schweflige Säure. Kolbe. — Beim Erhitzen mit Vitriolöl gibt die Verbindung Phosgengas, Salzsäure und schweflige Säure. Kolbe. $CCl^2,SO^2 + HO,SO^3 = CClO + HCl + SO^2 + SO^3$. [Oder, doppelt genommen: $C^2Cl^4S^2O^4 + 2(HO,SO^3) = 2CClO + 2HCl + 2SO^2 + 2SO^3$. — In Berührung mit Wasser und Luft zerfällt sie langsam in Kohlensäure, Salzsäure, schweflige Säure und [durch die Luft erzeugte] Schwefelsäure. Aus diesem Grunde röthet die befeuchtete Verbindung Lackmus. Kolbe. — In Wasser vertheilt, wird die Verbindung langsam, aber, in Weingeist gelöst, schnell durch schweflige Säure in schwefligsaures Kohlenchlorid, Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt. $CCl^2,SO^2 + HO + SO^2 = CCl,SO^2 + HCl + SO^3$. Oder nach Gerhardt's Ansicht (vgl. IV, 278): $C^2Cl^4S^2O^4 + 2HO + 2SO^2 = C^2HCl^3S^2O^4 + HCl + 2SO^3$. — Auf ähnliche Weise wirkt Hydrothion auf die weingeistige Lösung unter Fällung von Schwefel. $CCl^2SO^2 + HS = CClSO^2 + HCl + S$. Nach Gerhardt's Ansicht: $C^2Cl^4S^2O^4 + 2HS = C^2HCl^3S^2O^4 + HCl + 2S$. — Eben so löst wässriges Einfachchlorzinn die Verbindung unter starker Wärmeentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche schwefligsaures Kohlenchlorid und Zweifachchlorzinn hält. $CCl^2SO^2 + SnCl = CClSO^2 + SnCl^2$. Nach Gerhardt etwa: $2C^2Cl^4S^2O^4 + 4SnCl + 2HO = 2C^2Cl^3HS^2O^4 + 3SnCl^2 + SnO^2$. In der That gibt das Gemisch einen weifsen Niederschlag, wenn die Lösung des Einfachchlorzinns keine freie Salzsäure hält, auch bei abgehaltener Luft. Gm.

Auch Zink oder Eisen mit der in schwach angesäuertem, sehr verdünnten Weingeist gelösten Verbindung zusammengebracht, erzeugt schwefligsaures Kohlenchlorid. $CCl^2SO^2 + Zn = CClSO^2 + ZnCl$; nach Gerhardt's Ansicht: $C^2Cl^4S^2O^4 + HO + 2Zn + SO^3 = C^2HCl^3S^2O^4 + ZnCl + ZnO,SO^3$.

Endlich geht auch im galvanischen Strom die Verbindung von Berzelius u. Marcet in das schwefligsaure Kohlenchlorid über. Am besten bei Anwendung zweier Elektroden von amalgamirtem Zink.

Beim Erwärmen mit wässrigem Kali zerfällt die Verbindung in trichlormethylschwefligsaures Kali und in Chlorkalium (dabei erhält man zufällig ein wenig Schwefelsäure, die sich wohl schon in der feuchten Verbindung an der Luft erzeugt hatte). $C^2Cl^4S^2O^4 + 2KO = C^2Cl^3KS^2O^6 + KCl$.

g. Nebenkern C^2X^2 $(C^2N^2O^8)$.

Keformert. C^2X^2,Cl^2.

Marignac (1841). *Ann. Pharm.* 38, 14.

Man destillirt die Verbindung, $C^{20}H^8,Cl^4$ [Konofte], mit concentrirter Salpetersäure, bis diese gröfstentheils übergegangen ist,

und destillirt das saure Destillat, aus welchem sich ein Theil des neuen Products als stechend riechendes Oel niedergesetzt hat, nochmals, wobei das Oel zuerst übergeht. Dieses wird mit Wasser gewaschen, dann mit Wasser destillirt.

Wasserhelle Flüssigkeit, von 1,685 spec. Gew. bei 15°. Kocht für sich erst über 100°, während es bei der Destillation mit Wasser mit einem Theil desselben zuerst übergeht. Neutral gegen Pflanzenfarben. Riecht sehr reizend, dem Chlorcyan ähnlich; sein Dampf greift die Augen heftig an.

Es wirkt bei Mittelwärme nicht auf Quecksilber, aber damit erhitzt, bekleidet es das Quecksilber mit einer Kalomelhaut, und verwandelt sich in einen Dampf, der sich mit schwacher Explosion in Chlor-, Stickoxyd- und kohlensaures Gas zersetzt. — Es löst sich nicht in wässrigem, aber leicht in weingeistigem Kali; hieraus schiefst ein Kalisalz an, welches beim Erhitzen verpufft. — Es löst sich fast gar nicht in Wasser, wenig in Salpeter- oder Salz-Säure, leicht in Weingeist und Aether. MARIGNAC.

			MARIGNAC
2 C	12	6,87	7,04
2 N	28	16,02	16,29
8 O	64	36,61	35,84
2 Cl	70,8	40,50	40,83
C^2X^2,Cl^2	174,8	100,00	100,00

h. Nebenkern C^2Ad^2 ($C^2N^2H^4$).

Harnstoff. $C^2N^2H^2O^2 = C^2Ad^2,O^2$.

FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 32, 80; auch *Crell Ann.* 1800, 1, 149 und 30, 244 u. 342. — *Ann. du Mus.* 2, 226; auch *N. Gehl.* 6, 409.
PROUST. *J. Phys.* 56, 113; auch *A. Gehl.* 3, 332. — *Ann. Chim. Phys.* 14, 265.
VAUQUELIN. *Ann. Chim. Phys.* 25, 423; auch *Schw.* 42, 52.
PFAFF. *Schw.* 5, 162.
PROUT. *Ann. Phil.* 11, 352; auch *Ann. Chim. Phys.* 20, 369; Ausz. *Schw.* 22, 449.
WÖHLER. *Pogg.* 12, 253; 15, 619.
LIEBIG u. WÖHLER. *Pogg.* 20, 372.
MORIN. *Ann. Chim. Phys.* 61, 5.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 44, 273; auch *Schw.* 61, 98; auch *Pogg.* 19, 487.
O. HENRY u. CAP. *J. Pharm.* 25, 133.
PELOUZE. *N. Ann. Chim. Phys.* 6, 65; auch *Ann. Pharm.* 44, 102; auch *J. pr. Chem.* 28, 18.
R. F. MARCHAND. *J. pr. Chem.* 34, 248; 35, 481. — *Pogg.* 66, 118 u. 317.
V. HEINTZ. *Pogg.* 66, 118; 67, 104.
WERTHER. *J. pr. Chem.* 35, 51.

Urenoxyd-Ammoniak, Urée. — Von ROUELLE d. J. 1773 als *Extractum saponaceum Urinae* im unreinen Zustande erhalten; dann von FOURCROY u. VAUQUELIN 1799 reiner dargestellt.

Vorkommen. 1. Im Harn der Menschen, zu 2 bis 4 Procent, im freien Zustande. Im Harn aller Säugthiere, besonders reichlich in dem der Fleischfresser. In kleiner Menge im Harn der fleischfressenden Vögel, COINDET, der Gans,

J. DAVY, der Taube, des Canarienvogels und der Boa, CAP u. O. HENRY (*J. Pharm.* 25, 137), und reichlicher im Harn der Kröten und Frösche, J. DAVY. Die Angaben von PERSOZ (*Chim. moléculaire*) und von MORIN, dass der Harnstoff noch nicht gebildet im Harn enthalten sei, sondern erst unter gewissen Umständen erzeugt werde, und von O. HENRY u. CAP, dass er im Harn der Menschen mit Milchsäure, in dem der Grasfresser mit Hippursäure und in dem der Vögel und Schlangen mit Harnsäure vereinigt vorkomme — sind von LECANU (*Ann. Chim. Phys.* 74, 90; auch *J. pr. Chem.* 21, 302) und von PELOUZE (*N. Ann. Chim. Phys.* 6, 66) widerlegt worden. — 2. Im Blut der Hunde nach der Exstirpation ihrer Nieren, PREVOST u. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 23, 90); VAUQUELIN u. SÉGALAS (*Magendie J. de Physiol.* 2, 354); MITSCHERLICH, TIEDEMANN u. GM. (*Pogg.* 31, 303); im Blut eines Hammels, dessen Nierennerven unterbunden worden waren (auch das am letzten Tage Ausgebrochene zeigte sich reich an Harnstoff), MARCHAND (*J. pr. Chem.* 11, 455); im Blut von Cholerakranken, wenn sie einige Tage keinen Harn gelassen hatten, MARCHAND (*Pogg.* 44, 328; *J. pr. Chem.* 11, 449); im Blut einer gesunden Kuh, nur durch die oktaedrische Krystallisation des beigemischten Kochsalzes erkennbar, MARCHAND (*J. pr. Chem.* 14, 490); vgl. auch PROUT (*Lond. med. Gaz.* 1831, Juni; auch *Froriep Notizen* 32, 22). — 3. In der Flüssigkeit einer *Hydrocele*, MARCHAND (*J. pr. Chem.* 14, 490). In der hydropischen Flüssigkeit von drei an *Ascites* Leidenden, bei welchen starke Harnverhaltung zugegen war, $\frac{1}{2}$ Proc. betragend, MARCHAND (*Pogg.* 38, 356 und *Müller Arch. f. Physiol.* 1837, 440). — 4. Im menschlichen Fruchtwasser. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 58, 98).

Bildung. 1. Wässrige Cyansäure, C^2NH,O^2, mischt sich mit wässrigem Ammoniak zu cyansaurem Ammoniak, welches schon bei Mittelwärme mit Säuren Cyansäure und mit Kali Ammoniak entwickelt. Aber beim Erhitzen oder freiwilligen Verdunsten dieses Gemisches treten die Atome auf andere Weise zu Harnstoff zusammen, welcher obige Reactionen nicht mehr zeigt. WÖHLER. $NH^3,C^2NHO^2 = C^2H^4N^2O^2$. — Daher entsteht auch Harnstoff beim Erwärmen von cyansaurem Bleioxyd mit wässrigem kohlensauren Ammoniak, und von cyansaurem Silberoxyd mit wässrigem Salmiak, sofern hier anfangs durch doppelte Affinität cyansaures Ammoniak gebildet wird. Eben so liefert wässriges Cyan bei seiner freiwilligen Zersetzung Harnstoff, sofern hierbei anfangs cyansaures Ammoniak entsteht, welches beim Abdampfen zu Harnstoff wird. WÖHLER. — Ist die Formel des Harnstoffs: C^2Ad,O^2, so hätte man anzunehmen, dass der N nicht bloſs des Ammoniaks, sondern auch der Cyansäure in Amid übergeht. — 2. Oxalursäure zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Harnstoff und Oxalsäure. LIEBIG. — 3. Harnsäure liefert bei der trocknen Destillation, WÖHLER, so wie bei der oxydirenden Einwirkung von Bleihyperoxyd, doppelt chromsaurem Kali oder Salpetersäure neben andern Zersetzungsproducten auch Harnstoff. LIEBIG u. WÖHLER. Auch bei der des übermangansauren Kalis. GREGORY. — 4. Oxamid in Dampfgestalt durch eine, in der Länge von 2 Zoll glühende, Glasröhre geleitet, liefert neben andern Producten auch viel Harnstoff. LIEBIG (*Pogg.* 31, 333).

Darstellung. 1. Man dampft den Harn der Menschen [oder besser den der Löwen oder Tieger, welcher mehr und ungefärbteren Harnstoff liefert] zuerst über offenem Feuer, dann im Wasserbade bis zur Honigdicke ab, kocht den Rückstand mit seiner 4fachen Menge Weingeist von 36° Bm aus, destillirt vom Filtrate einen Theil des Weingeists ab, erkältet, und reinigt den anschieſsenden Harnstoff durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder besser aus Weingeist. FOURCROY u. VAUQUELIN.

2. *a.* Man mischt den zu schwacher Syrupdicke abgedampften Harn mit einem gleichen Maafse Salpetersäure von 24° Bm, umgibt das Gemisch einige Stunden lang mit Eis, giefst die Flüssigkeit vom niedergefallenen salpetersauren Harnstoff ab, wäscht diesen auf dem Filter mit wenig eiskaltem Wasser aus, presst ihn gut zwischen Fliefspapier aus, löst ihn in lauem Wasser auf, zersetzt ihn durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali, dampft ab, und trennt den Harnstoff vom Salpeter durch Weingeist von 40° Bm, aus welchem der Harnstoff beim Verdunsten anschiefst. FOURCROY u. VAUQUELIN. — *b.* PROUT übergiefst den nach (2, *a*) dargestellten salpetersauren Harnstoff mit so viel mäfsig concentrirtem kohlensauren Kali, dass die Flüssigkeit ganz neutral ist, dampft ab, erkältet, giefst die Flüssigkeit vom angeschossenen Salpeter ab, mengt sie mit so viel thierischer Kohle, dass ein Teig entsteht, wäscht diesen nach einigen Stunden mit Wasser aus, filtrirt, dampft langsam ab, kocht den farblosen Rückstand mit Weingeist aus, filtrirt vom Salpeter und andern Salzen ab, und lässt den Harnstoff mehrmals aus Weingeist krystallisiren. — *c.* MORIN digerirt den nach (2, *a*) gefällten, durch Farbstoff des Harns noch gelb gefärbten salpetersauren Harnstoff mit Wasser und roher Beinkokle, fällt aus dem Filtrat durch kohlensaures Kali den aus den Knochen aufgelösten kohlensauren Kalk, dampft das Filtrat zum Syrup ab, der beim Erkalten krystallisirt, kocht denselben mit Weingeist von 40° Bm aus, filtrirt, lässt erkalten, und lässt die erhaltenen Krystalle nochmals aus Weingeist krystallisiren. — *d.* KNÖRZER (*J. Scienc. physiq.* 4, 176) mischt den zu Syrup abgedampften Harn in der Kälte mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 33° Bm, und verfährt übrigens wie FOURCROY u. VAUQUELIN, nur dass Er zuletzt den erhaltenen Harnstoff, in Wasser gelöst, mit dem Niederschlage digerirt, den man durch Fällen von Bleiessig durch kohlensaures Kali dargestellt hat. So erhält man farblose Krystalle. Man kann nach KNÖRZER auch den Harn im Winter, statt durch Abdampfen, durch Frost concentriren. — *e.* PROUST kocht den nach (2, *a*) dargestellten salpetersauren Harnstoff mit Bleiweifs und Wasser, filtrirt, dampft ab, wo der Bleisalpeter anschiefst, fällt den Rest desselben durch Zumischen von Weingeist, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, entfernt das noch übrige Blei durch Hydrothion, filtrirt, und lässt den Harnstoff krystallisiren. — *f.* Die Salpetersäure muss frei von salpetriger sein, welche den Harnstoff zersetzen würde. Ist der gefällte salpetersaure Harnstoff gefärbt, so lässt er sich nicht wohl durch Thierkohle reinigen. Man scheide lieber den Harnstoff daraus ab, und fälle ihn noch einmal durch Salpetersäure. Man digerire den salpetersauren Harnstoff mit kohlensaurem Baryt und Wasser, dampfe ab, und ziehe aus dem trocknen Rückstand den Harnstoff bei Mittelwärme durch Weingeist aus, da heifser auch etwas salpetersauren Baryt aufnehmen würde. WÖHLER. — *g.* Statt den durch Abdampfen des Harns erhaltenen Syrup kalt durch Salpetersäure zu fällen, fälle man ihn heifs; so erhält man statt der gefärbten Krystalle farblose in gleich grofser Menge, denn die Salpetersäure zerstört auch in der Wärme den Harnstoff

nur wenig. CAP u. HENRY. — *h.* Die Entfärbung des salpetersauren Harnstoffs gelingt am besten, wenn man 1 Th. desselben mit 3 Th. eines Gemisches von 1 Maafs farbloser Salpetersäure von 1,401 spec. Gew. und 2 Maafs Weingeist von 35° Bm destillirt, bis sich auf der Oberfläche der rückständigen Lösung Krystalle von salpetersaurem Harnstoff bilden. Es geht hierbei Salpeter-Vinester über. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 235).

3. Man trocknet den abgedampften Harn im Wasserbade möglichst ein, erschöpft den Rückstand völlig durch absoluten Weingeist, destillirt vom Filtrat den Weingeist ab, löst den gelben Rückstand in wenig Wasser, digerirt die Lösung mit wenig Blutlaugenkohle, wodurch sie fast entfärbt wird, und sättigt das Filtrat bei 50° mit krystallisirter Oxalsäure. So krystallisirt beim Erkalten farbloser oxalsaurer Harnstoff. Erhitzt man bis auf 100°, so wird die Flüssigkeit dunkelbraun und übelriechend, und gibt rothbraune Krystalle, welche jedoch durch Blutlaugenkohle entfärbt werden können. Die Mutterlauge, gelinde verdunstet und nöthigenfalls wieder mit Oxalsäure versetzt, liefert noch mehr Krystalle. Sämmtliche Krystalle, durch Waschen mit etwas eiskaltem Wasser von der Mutterlauge befreit, in kochendem Wasser gelöst, mit etwas Blutlaugenkohle versetzt, digerirt, filtrirt und erkältet, liefern den oxalsauren Harnstoff in schneeweifsen Krystallen. Die Mutterlauge weiter abgedampft und erkältet, schiefst bis zu dem letzten Tropfen an, und liefert zuerst noch farblose Krystalle. Man löst die farblosen Krystalle in kochendem Wasser, fügt sehr fein gepulverten kohlensauren Kalk hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr Lackmus röthet, filtrirt, dampft ab, und zieht aus dem trocknen Rückstande durch absoluten Weingeist, welcher etwas oxalsaures Ammoniak, Kali und Natron zurücklässt, den Harnstoff aus. BERZELIUS (*Pogg.* 18, 84).

4. *a.* O. HENRY (*J. Pharm.* 15, 161) versetzt den frischen Harn mit überschüssigem Bleiessig oder Bleioxydhydrat, fügt zu der vom Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit so viel Schwefelsäure, als zur Fällung des Bleioxyds und zur Verwandlung der essigsauren Salze in schwefelsaure nöthig ist, kocht das, mit Thierkohle gemengte, Filtrat rasch ein, seiht den dünnen Syrup durch dichtes Leintuch, dampft das Filtrat um $^1/_3$ weiter ab, erkältet es, wo es zu einer gelben Krystallmasse anschiefst, presst dieselbe aus, sucht aus der ausgepressten Mutterlauge durch weiteres Abdampfen, Erkälten und Auspressen noch mehr Krystalle zu gewinnen, behandelt sämmtliche Krystalle zuerst mit wenig kohlensaurem Natron, um etwa noch vorhandenen essigsauren Kalk, der sich im Weingeist lösen würde, zu zersetzen, digerirt sie dann mit Weingeist von 40° Bm, destillirt vom Filtrate den Weingeist ab, und reinigt die entstehenden Krystalle durch nochmaliges Auflösen in Wasser und Krystallisiren. Dieser Harnstoff hält höchstens eine Spur Kochsalz beigemischt, während der nach (2) bereitete leicht salpetersaures Kali oder Ammoniak enthält. O. HENRY. — *b.* MORIN fällt abgedampften Harn durch Bleiessig, fällt aus dem Filtrate das Blei durch Hydrothion, filtrirt, dampft ab, zieht den Rückstand mit kochendem Weingeist aus, dampft das Filtrat ab, löst

den Rückstand in Wasser, fällt durch Salpetersäure und behandelt den salpetersauren Harnstoff nach einer der obigen Weisen.

5. Man bereitet durch Schmelzen von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali Cyankalium, und hieraus durch Schmelzen mit Bleiglätte cyansaures Kali (s. dieses), löst dasselbe ohne weitere Reinigung in Wasser, fügt dazu die wässrige Lösung von schwefelsaurem Ammoniak [von beiden Salzen etwa gleiche Theile], dampft das Gemisch im Wasserbade ab, und befreit es, so weit es geht, von den sich bildenden Rinden des schwefelsauren Kalis, kocht den zuletzt erhaltenen trocknen Rückstand mit 80- bis 90-procentigem Weingeist aus, filtrirt diesen vom übrigen schwefelsauren Kali ab, und erhält durch Erkälten und weiteres Verdunsten der Mutterlauge farblose Krystalle von Harnstoff, $^1/_4$ des angewendeten Blutlaugensalzes betragend. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 38, 108; 41, 289). Dieses ist die ergiebigste und reinlichste Methode. GM.

Eigenschaften. Farblose (durch Verunreinigung gelbe oder bräunliche), durchsichtige Säulen, Nadeln und Blätter. Quadratische Säulen, bald gerade abgestumpft, bald mit 2 Flächen zugeschärft, welche am einen Ende auf die einen entgegengesetzten Seitenflächen gesetzt sind, am andern Ende auf die 2 andern. WERTHER. — Der in Blättern, nicht in Säulen krystallisirende Harnstoff ist nicht rein, lässt beim Glühen einen alkalischen Rückstand. WÖHLER. — Von 1,35 spec. Gew. PROUST. Die wässrige Lösung des Harnstoffs zeigt nicht die Kreispolarisation (IV, 57), unterscheidet sich daher hierdurch von den natürlichen Alkaloiden. BIOT. — Schmilzt ungefähr bei 120°. WÖHLER. — Geruchlos (nur bei Verunreinigung harnartig riechend). Von kühlendem scharfen Geschmacke und harntreibender Wirkung. Reagirt weder sauer auf Lackmus, noch alkalisch auf Veilchenfarbe.

	Krystallisirt		PROUT	LIEBIG u. WÖHLER	BÉRARD	PREVOST u. DUMAS
2 C	12	20,00	19,98	20,02	18,9	18,23
4 H	4	6,67	6,65	6,71	9,7	9,89
2 N	28	46,67	46,65	46,73	45,2	42,23
2 O	16	26,66	26,72	26,54	26,2	29,65
C^2Ad^2,O^2	60	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00

O. HENRY (*J. Pharm.* 19, 18) erhielt 46,61 Proc. Stickstoff; VARRENTRAPP u. WILL (*Ann. Pharm.* 39, 278) erhielten 46,79. — Der krystallisirte Harnstoff verliert bei 100° nichts, LIEBIG u. WÖHLER; die 2,3 Proc. Wasser, welche er nach VAUQUELIN im Vacuum über Vitriolöl verlieren soll, rührten wohl von hygroskopischer Feuchtigkeit und anhängender Mutterlauge her. — Der von PREVOST u. DUMAS (*J. Phys.* 95, 218) analysirte Harnstoff kam aus dem Blute eines Hundes, dem die Nieren exstirpirt worden waren.

Betrachtet man den Harnstoff als C^2Ad^2,O^2, wofür die Zersetzungen durch Vitriolöl, Kali und Wasser sprechen, so hätte man sich ihn etwa aus einer unbekannten 2-basischen Säure, $C^2H^2O^6$, gebildet zu denken, denn $C^2H^2O^6 + 2NH^3 - 4HO = C^2H^4N^2O^2$; so wie die Oxalsäure, $C^4H^2O^8$, mit 2 At. Ammoniak das Oxamid, $C^4H^4N^2O^4$, und 4 HO erzeugt. — Jedenfalls lässt sich der Harnstoff aus dem (IV, 288) angegebenen Grunde nicht als cyansaures Ammoniak betrachten, welches andere chemische Verhältnisse zeigt.

Zersetzungen. 1. Der Harnstoff zersetzt sich bei der *trocknen Destillation* etwas über seinem Schmelzpuncte, und zerfällt gröſstentheils bloſs in Ammoniakgas und zurückbleibende Cyanursäure. Bei weiterem Erhitzen treten die Zersetzungsproducte dieser Säure

auf. WÖHLER. — $3C^2H^4N^2O^2 = 3NH^3 + C^6H^3N^3O^6$. — Der Harnstoff wird beim Schmelzen unter Entwicklung von reinem Ammoniakgas immer trüber, dickflüssiger und breiartig, und scheidet weifse Körner von Cyanursäure aus, bis endlich die Ammoniakentwicklung aufhört und der Rückstand zu einer schmutzig weifsen pulvrigen Masse von Cyanursäure erstarrt ist. Der Rückstand löst sich jetzt in gröfseren Mengen von kochendem Wasser (bis auf wenig, zufällig vorhandene schmutzig weifse Materie), und die Lösung liefert blofs Krystalle von Cyanursäure. Unterbricht man die Erhitzung, ehe alles Ammoniak entwickelt ist, so hält der Rückstand blofs cyanursaures Ammoniak mit noch etwas unzersetztem Harnstoff. Fährt man nach der Entwicklung des Ammoniaks fort zu erhitzen, so verdampft die Cyanursäure in Gestalt von Cyansäure. Indem deren Dämpfe noch Ammoniakgas im Apparat vorfinden, verdichten sie sich damit zu einem weifsen Sublimat von cyansaurem Ammoniak, welches beim Auflösen in Wasser und Abdampfen regenerirten Harnstoff liefert (IV, 288), und welches mit Salzsäure neben der Cyansäure auch durch deren Zersetzung Kohlensäure entwickelt. Dieser Umstand führte früher zu der irrigen Meinung, das Sublimat bestehe aus kohlensaurem Ammoniak. Auch Blausäure findet sich nicht im Sublimat. Der Theil der Cyansäure, welcher kein Ammoniak mehr vorfindet, erscheint als flüssiges Destillat, welches bald zu unlöslicher Cyanursäure erstarrt. LIEBIG u. WÖHLER. — Wenn ganz reiner Harnstoff destillirt wird, so entwickelt er unter gewissen Umständen sehr viel Wasser nebst Kohlensäure und kohlensaurem Ammoniak, und der Rückstand besteht nicht aus Cyanursäure, $C^6N^3H^3O^6$, sondern aus der Verbindung: $C^6N^4H^4O^4$. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 54, 371; 57, 114; 58, 255). Diese Zersetzung tritt nach WÖHLER u. LIEBIG bei langsamer Destillation ein, nach einer spätern Bemerkung von LIEBIG (*Ann. Pharm.* 57, 114) dagegen bei möglichst rascher. Es soll hierbei der Harnstoff blofs in Wasser, Kohlensäure und $C^6N^4H^4O^4$ zerfallen, aber hierfür möchte keine Gleichung zu finden sein, sondern es ist folgende Gleichung von GERHARDT (*N. J. Pharm.* 8, 388) anzunehmen: $4C^2N^2H^4O^2 = 2CO^2 + 4NH^3 + C^6N^4H^4O^4$. — Der Harnstoff, in einer Retorte allmälig erhitzt, schmilzt, wird zäh, gibt ein Sublimat von kohlensaurem Ammoniak, und lässt eine trockne undurchsichtige Masse, welche sich bei weiterem Erhitzen völlig verflüchtigt, und als eine weifse Cruste mit gelben Puncten sublimirt. Dieses zweite Sublimat ist geschmacklos, und löst sich sehr wenig in heifsem Wasser zu einer Lackmus röthenden Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystallkörner absetzt, der Harnsäure ähnlich. FOURCROY u. VAUQUELIN. — Nach PROUT sublimirt sich dabei ein Theil unzersetzt. Nach PROUST entwickelt der Harnstoff erst etwas Wasser, dann viel kohlensaures Ammoniak, zuletzt etwas Oel, und lässt keine Spur von Kohle zurück; Blausäure lässt sich nicht bemerken. — 2. Im *offenen Feuer* verflüchtigt sich der Harnstoff ohne Rückstand mit ammoniakalischem Geruche. FOURCROY u. VAUQUELIN. — 3. Beim Hindurchleiten von *Chlorgas* durch die wässrige Lösung des Harnstoffs entwickelt sich kohlensaures und Stick-Gas. Der Rückstand, destillirt, liefert wässrige Salzsäure, dann, wenn er trocken geworden ist, ein Sublimat von kohlensaurem und salzsaurem Ammoniak mit Benzoesäure; doch wird der Harnstoff durch das Chlor nicht vollständig zersetzt. FOURCROY u. VAUQUELIN. — 4. *Salpetrige Säure*, so wie jede Salpetersäure, welche durch Gehalt an salpetriger oder Untersalpetersäure gefärbt erscheint, zersetzt schon bei Mittelwärme den Harnstoff völlig in Wasser, Stickgas und kohlensaures Gas. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 233; auch *J. pr. Chem.* 30, 370). — $C^2H^4N^2O^2 + 2NO^3 = 4HO + 2CO^2 + 4N$. — vgl. jedoch LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 26, 261). — 5. Farblose *Salpetersäure* wirkt bei Mittelwärme nicht zersetzend. MILLON. — Auch wenn sie im Ueber-

schuss, bei 60 bis 80°, mit Harnstoff abgedampft wird, so bleibt unzersetzter salpetersaurer Harnstoff, mit sehr wenig salpetersaurem Ammoniak. HEINTZ. — Rauchende Salpetersäure zersetzt den Harnstoff, unter starkem Aufbrausen, in Stickgas, Salpetergas und kohlensaures Gas und salpetersaures Ammoniak. — Verdünnte Salpetersäure, mit (unreinem) Harnstoff in einem Destillirapparate fortwährend langsam erhitzt, entwickelt unter schwachem Aufbrausen Stickgas, Salpetergas, Kohlensäure, Blausäure und Oel, bis nach 2 Tagen der Rückstand dick wird und heftig verpufft. FOURCROY u. VAUQUELIN. — 6. Beim Kochen mit überschüssigem *Vitriolöl* zerfällt der Harnstoff völlig in kohlensaures Gas und schwefelsaures Ammoniak. DUMAS. — $C^2H^4N^2O^2 + 2HO = 2CO^2 + 2NH^3$; das hierzu nöthige Wasser wird vom Vitriolöl geliefert. [Bei allen solchen Zersetzungen des Harnstoffs unter Hinzutreten von 2 HO müssen 100 Th. Harnstoff 73,33 Th. Kohlensäure und 56,67 Th. Ammoniak liefern, Summe 130 Th.] 10 Gramm Harnstoff liefern hierbei $373\frac{1}{3}$ C. C. M. kohlensaures Gas bei 0° und 0,76 M. Luftdruck, was 19,9 Proc. Kohlenstoff entspricht. DUMAS. — Auf diesem Verhalten beruht die Bestimmung der Harnstoffmenge im Harn nach HEINTZ (*Pogg.* 66, 114; 68, 393) und nach RAGSKY (*Ann. Pharm.* 56, 39); unter Beobachtung einiger Vorsichtsmaafsregeln lässt sich durch Einkochen des Harns mit Vitriolöl sowohl aus der Menge des entwickelten kohlensauren Gases, als aus der Menge des erzeugten, als Platinsalmiak zu fällenden, Ammoniaks, die Harnstoffmenge sehr scharf bestimmen. — Mit wasserfreier Schwefelsäure liefert der Harnstoff unter Wärmeentwicklung eine starre Verbindung, die mit Wasser unter starker Erhitzung eine Lösung gibt, aus der nach längerer Zeit schwefelsaures Ammoniak anschiefst. LIEBIG u. WÖHLER. — Beim Kochen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder einfach phosphorsaurem Natron wird der Harnstoff, wenn er sich in einer sehr verdünnten Lösung befindet, nicht zersetzt. LEHMANN (*J. pr. Chem.* 25, 5 u. 7). — Concentrirte Salzsäure zersetzt den Harnstoff in der Kälte nicht, und beim Kochen nur äufserst langsam unter Bildung von etwas Salmiak. HEINTZ. — 7. Beim Erhitzen mit *Kalihydrat* zerfällt der Harnstoff fast ganz in Ammoniak und kohlensaures Kali. DUMAS. — Gewöhnliches Kalihydrat, welches mehr als 1 At. Wasser hält, gibt weniger Ammoniak; aber durch Glühen vom überschüssigen Wasser befreites, mit 0,3 Gramm Harnstoff gemengt und allmälig bis zum anfangenden Glühen erhitzt, liefert, wenn der Retortenhals mit Stücken von Kalihydrat gefüllt ist, und unter Quecksilber leitet, 214,8 C. C. M. Ammoniakgas, 45,3 Procenten des Stickstoffs im Harnstoff entsprechend. DUMAS. — Der in *Wasser* gelöste Harnstoff zersetzt sich nicht bei längerem Kochen und entwickelt daher kein Ammoniak, WÖHLER; aber mit wenig Wasser etwas über 100° erhitzt, verwandelt er sich in kohlensaures Ammoniak, PELOUZE. — Die wässrige Lösung hält sich Monate lang unverändert. PROUT. — In 100 Th. Wasser gelöst und in einer gut verschlossenen Flasche einige Monate hingestellt, verwandelt sich der Harnstoff ohne alle Gasentwicklung oder Bildung einer andern Materie, sehr langsam und nur theilweise in kohlensaures Ammoniak. VAUQUELIN. — Fügt man zu der Harnstofflösung Leim, Eiweifs, Schleim und ähnliche Stoffe, so erfolgt die Umwandlung in kohlensaures Ammoniak rasch. FOURCROY u. VAUQUELIN. — Die Angabe dieser Chemiker, dass auch essigsaures Ammoniak entstehe, hat sich nicht bestätigt. — Daher auch die ammoniakalische Fäulnifs des menschlichen Harns, weil dieser neben Harnstoff auch Schleim und bisweilen auch Eiweifs hält. vgl. *Fäulnifs des Harns* (IV, 96 bis 97). — Zucker oder Milchzucker zum Menschenharn gefügt, hindert Monate

lang dessen Fäulnifs. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 50, 173). — 9. Harnstoff, mit einer wässrigen Lösung des *salpetersauren Silberoxyds* abgedampft, zerfällt völlig in salpetersaures Ammoniak und in Säulen von cyansaurem Silberoxyd. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 26, 301). — $C^2H^4N^2O^2 + AgO,NO^5 = NH^3,HO,NO^5 + C^2NAgO^2$. — Beim Abdampfen des Harnstoffs mit wässrigem *Bleizucker* fällt, unter Erzeugung von Ammoniak, kohlensaures Bleioxyd in glänzenden Schuppen nieder. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 26, 301).

Verbindungen. A. Mit *Wasser*. Der Harnstoff löst sich schnell und unter Erkältung in Wasser auf; er braucht zur Lösung weniger als 1 Th. Wasser von 15°, und löst sich bei 100° nach allen Verhältnissen. PROUT. — Die concentrirte Lösung hat Syrupdicke. — Nach den früheren Angaben zerfliefst der Harnstoff an feuchter Luft; nach PELOUZE nicht, doch hat er das Vermögen, beim Zusammenreiben mit Glaubersalz und andern an Krystallwasser reichen Salzen diesen Wasser zu entziehen, und damit eine Lösung zu bilden.

B. Mit *Säuren*. Nur stärkere Säuren gehen mit dem Harnstoff Verbindungen ein. PELOUZE. Sie sind alle sauer. Man erhält aus ihnen durch Digestion mit einem kohlensauren fixen Alkali und Ausziehen mit Weingeist den Harnstoff wieder.

a. Mit *Schwefelsäure*. Man erwärmt ein wenig das Gemenge von 100 Th. oxalsaurem Harnstoff, 125 Th. krystallisirtem Gyps und etwas Wasser, zieht das Gemenge mit der 4fachen Weingeistmenge aus, und dampft das Filtrat ab. — Körnige Krystalle oder Nadeln, von frischem, stechendem Geschmack. CAP u. HENRY.

b. Mit *Salzsäure*. Der Harnstoff absorbirt das salzsaure Gas. PELOUZE, HAGEN. Sättigt man ihn damit, anfangs in der Kälte, zuletzt bei 100°, und befreit das gebildete blassgelbe Oel durch einen Luftstrom von der überschüssigen Salzsäure, so erstarrt das Oel beim Erkalten unter Wärmeentwicklung zu einer weifsen, harten, blättrig strahligen Masse. Dieselbe zerfliefst an der Luft rasch zu einer sehr sauren Flüssigkeit, welche Salzsäuredampf verbreitet; eben so wird sie durch Auflösen in Wasser sogleich in freie Salzsäure und freien Harnstoff zersetzt. In kochendem absoluten Weingeist scheint sie sich unverändert zu lösen, doch krystallisirt hieraus beim Erkalten sehr wenig Salmiak, der wahrscheinlich schon bei der Absorption des salzsauren Gases gebildet wurde. Salpetersäure fällt aus der weingeistigen Lösung sogleich salpetersauren Harnstoff. ERDMANN u. KRUTZSCH (*J. pr. Chem.* 25, 506).

			ERDMANN u. KRUTZSCH
$C^4H^4N^2O^2$	60	62,24	62,65
HCl	36,4	37,76	37,35
C^2Ad^2,O^2+HCl	96,4	100,00	100,00

PELOUZE fand dieselbe Zusammensetzung. — CAP u. HENRY bereiten diese Verbindung durch Zersetzen des oxalsauren Harnstoffs mit weingeistigem Chlorcalcium und Abdampfen des Filtrats zum Krystallisiren.

c. Mit *Salpetersäure*. Von FOURCROY u. VAUQUELIN zuerst erhalten. — Aus einer nicht zu verdünnten kalten Lösung des Harnstoffs in Wasser fällt Salpetersäure sogleich oder nach einiger Zeit den salpetersauren Harnstoff unter schwacher Wärmeentwicklung in weifsen Krystallschuppen. — Hält die Salpetersäure salpetrige beige-

mischt, so erfolgt hierbei Gasentwicklung durch theilweise Zersetzung. — Je kälter und concentrirter Harnstofflösung und Säure, desto schneller und vollständiger wird der Harnstoff gefällt, so dass das Gemisch beinahe erstarrt. — Aber selbst, wenn man 1 Th. der gesättigten Lösung mit 2 Th. farbloser Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. mischt, so bleiben 8 bis 10 Proc. Harnstoff in der Flüssigkeit, da der salpetersaure Harnstoff selbst in concentrirter Salpetersäure etwas löslich ist. Heintz (*Pogg.* 66, 144).

Fügt man bei Mittelwärme 1 Maafs Salpetersäure von 1,322 spec. Gew. zu 1 Maafs einer verschieden concentrirten Lösung des Harnstoffs in Wasser, so zeigt sich Folgendes: 1 Th. Harnstoff auf 10,6 Th. Wasser: Sogleich Schuppen; — 1 Harnstoff auf 15 Wasser: Allmälige Bildung der Schuppen; — 1 Harnstoff auf 20,4 Wasser: die Schuppen fangen erst nach 40 Minuten zu erscheinen an, und nehmen bei 8° zu; — 1 Harnstoff auf 24 Wasser: Nach einigen Stunden viel Krystalle (hat man hierbei weniger, als ein gleiches Maafs Salpetersäure angewendet, so erscheinen die Krystalle blofs, wenn man auf 0° abkühlt); — 1 Harnstoff auf 25,4 Wasser, bei 13°: Nach einigen Stunden viele strahlige Krystallblätter, die bei weiterem Zusatz von Säure zunehmen; — 1 Harnstoff auf 29,1 Wasser, bei 13°: Nach 24 Stunden höchst wenige Schuppen, die beim Erkälten oder bei weiterem Säurezusatz zunehmen; — 1 Harnstoff auf 29 Wasser, bei 9°: In 1 Stunde ziemlich viel Krystalle, ebenfalls bei 0° oder bei Säurezusatz zunehmend; — 1 Harnstoff auf 71,2 Wasser, mit 2 Maafs Salpetersäure bei 0°: In 3 Tagen nichts in einem Cylinder, aber in einem Uhrglase in 24 Stunden Schuppen am Rande der Flüssigkeit; — 1 Harnstoff auf 100 Wasser, mit 1 Maafs Salpetersäure im Uhrglas in 3 Tagen, nach dem Verdunsten von ¼ des Gemisches: einige Efflorescenzen. Lehmann (*J. pr. Chem.* 25, 10).

Der aus gefärbtem Harnstoff gefällte salpetersaure Harnstoff ist ebenfalls bräunlich oder gelblich; um ihn farblos zu erhalten, dienen die Methoden von Wöhler, Cap u. Henry und Millon (IV, 289. 290).

Farblose durchsichtige glänzende Schuppen, Tafeln und Säulen, stark Lackmus röthend.

	Krystallisirt		Regnault	Heintz		Fehling
2 C	12	9,75	10,04	10,01	9,82	9,9
5 H	5	4,07	4,09	4,11	4,12	4,3
3 N	42	34,15	34,16	34,34	34,57	
8 O	64	52,03	51,71	51,54	51,49	
$C^2Ad^2O^2,HO,NO^5$	123	100,00	100,00	100,00	100,00	

	Krystallisirt		Fehling	Marchand	Prout	Lecanu	Lehmann
$C^2H^4N^2O^2$	60	48,78			52,63	53,5	52,93
NO^5	54	43,90	43,8	43,73	47,37	46,5	47,00
HO	9	7,32					
	123	100,00			100,00		99,93

Die Krystalle verlieren bei 110° kein Wasser. Regnault (*Ann. Pharm.* 26, 39). — Die von Heintz (*Pogg.* 66, 118) untersuchten Krystalle waren aus sehr sauren Flüssigkeiten angeschossen und bei 110° getrocknet; die der ersten Analyse waren mit Harnstoff des Harns angestellt, die der zweiten mit künstlichem Harnstoff (nach Liebig's Weise bereitet, IV, 291). — Die Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung, sie seien aus der Lösung in Wasser umkrystallisirt oder aus der in Salpetersäure. Fehling (*Ann. Pharm.* 55, 249).

Prout, Lecanu und Lehmann (*J. Pharm.* 17, 651) übersahen das 1 At. HO in der Verbindung. — Marchand nimmt zwar das Dasein einer solchen wasserfreien Verbindung an, da er sie unter besondern nicht genauer bekannten Umständen erhalten zu haben glaubt; da dies aber Heintz und Andern auf keine Weise gelang, so ist sie als zweifelhaft zu betrachten. — Aufserdem erhielt Marchand einmal Krystalle, welche 61,13 Proc. Salpetersäure hielten, = $C^2H^4N^2O^2,HO,2NO^5$. Beim Erhitzen auf 140° stieg der Säuregehalt auf 65,72 Proc., was Er von dem Wasserverlust ableitete; die Lösung dieses doppelt salpetersauren Harnstoffs in Wasser, mit Harnstoff versetzt,

gab Krystalle, die 55 Proc. Salpetersäure hielten, also = $2C^2H^4N^2O^2,HO,3NO^5$; und erst als die Mutterlauge dieser Krystalle mit noch mehr Harnstoff abgedampft wurde, entstanden die gewöhnlichen Krystalle mit 44,1 Proc. Säure.

Die Krystalle verlieren bei anhaltendem Erhitzen auf 100°, durch allmälige Zersetzung fortwährend an Gewicht, nach mehreren Tagen 12 Proc., und der jetzt geschmolzene Rückstand entwickelt deutlich Gasblasen; diese Zersetzung erfolgt noch rascher bei 120°; hierbei entwickelt sich anfangs kohlensaures Gas, mit $^1/_2$ bis $^1/_3$ Maafs Stickgas gemengt, später reines kohlensaures Gas; Stickoxydgas wird nicht bemerkt; salpetersaurer Harnstoff, welcher durch dieses Erhitzen 7 Proc. an Gewicht verloren hat, hält blofs noch 37 bis 40 Proc. Salpetersäure. Fehling. — Bei 120° nimmt der salpetersaure Harnstoff fortwährend an Gewicht ab, und er hält, wenn er bei dieser Temperatur keinen Gewichtsverlust mehr zeigt, blofs noch 35,66 Proc. Salpetersäure. Heintz. — Während der salpetersaure Harnstoff für sich bei 130° nur langsam Glasblasen ausstöfst, so entwickelt er nach dem Mengen mit Platinschwamm bei dieser Hitze schnell alles Gas; erhitzt man hierauf den Rückstand bis auf 170 bis 230°, so liefert er bei Gegenwart von Platinschwamm andere Producte, als ohne diesen. Reiset u. Millon (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 288). — Bei 140° entwickelt der salpetersaure Harnstoff kohlensaures und Stickoxydul-Gas, fast genau im Maafsverhältnifs von 2 : 1, und lässt ein zerfliefsliches Gemisch von Harnstoff und salpetersaurem Ammoniak. $4(C^2H^4N^2O^2,HO,NO^5) = 4CO^2 + 2NO + 2C^2H^4N^2O^2 + 3(NH^3,HO,NO^5)$. Bei weiterem Erhitzen dieses Rückstands zerfällt das salpetersaure Ammoniak in Stickoxydul und Wasser, und der Harnstoff [unter Hinzutreten von Wasser und von salpetersaurem Ammoniak] in Ammoniak und Kohlensäure, so dass nichts übrig bleibt. $2C^2H^4N^2O^2 + 3(NH^3,HO,NO^5) = 6NO + 8HO + 4NH^3 + 4CO^2$. Pelouze.

In dem nach dem Erhitzen auf 140° bleibendem Rückstande findet sich eine Spur einer eigenthümlichen Säure, welche aus der Lösung des Rückstandes in kochendem Wasser in kleinen grauweifsen glänzenden Blättchen anschiefst, während der Harnstoff und das salpetersaure Ammoniak gelöst bleiben. Diese Säure hat einen schwachen Geschmack, röthet jedoch deutlich Lackmus; sie gibt bei der trocknen Destillation saure Producte und lässt keinen Rückstand; mit Kali entwickelt sie erst beim Erhitzen und sehr langsam Ammoniak; ihre wässrige Lösung fällt reichlich, mit weifser Farbe, den Bleiessig und Silbersalpeter. Ihre Formel scheint zu sein: $C^2H^3N^2O^4$. Pelouze. — [Hätte die Säure die Zusammensetzung $C^2H^4N^2O^4 = C^2Ad^2,O^4$, so würde sie die 1-basische Säure des Kerns C^2Ad^2 sein, von welchem der Harnstoff das Aldid ist.] — Der salpetersaure Harnstoff in einen glühenden Löffel geschüttet, kocht auf und zeigt ein schnell vorübergehendes Flämmchen.

Der salpetersaure Harnstoff tritt an ätzende und kohlensaure Alkalien die Säure ab. — Er löst sich wenig in Wasser, sehr wenig in Salpetersäure, besonders concentrirter, und wenig in Weingeist.

Auch mit Oxalsäure und Tartersäure geht der Harnstoff proportionirte, schwer lösliche krystallische Verbindungen ein. s. diese Säuren. — Die Behauptung von Cap u. Henry, dass der Harnstoff auch mit schwächeren organischen Säuren, wie Milchsäure, Hippursäure und Harnsäure verbindbar sei, haben Lecanu und Pelouze nicht bestätigt gefunden.

C. Mit *Chlormetallen* und *Sauerstoffsalzen*. — Bei der geringen Affinität zwischen diesen und dem Harnstoff bildet dieser nur

mit denjenigen von ihnen krystallische Verbindungen, welche mit ihm ungefähr dieselbe Löslichkeit in Wasser und Weingeist zeigen. WERTHER.

a. Mit *Chlornatrium.* Das Gemisch der kalt gesättigten Lösungen des Harnstoffs und Kochsalzes zu gleichen Atomen gibt beim Verdunsten glänzende schiefe rhombische Säulen. Ungefähr *Fig.* 85, nebst der Fläche unter i; u' : u = 139°; u' : t = 110° 30'; *a* : *a* über i = 146°; *a* : t = 107°; f : u = 126°. — Die Verbindung schmilzt bei 60 bis 70°, verliert bei 100° ihre 12,55 Proc. Krystallwasser, entwickelt bei stärkerem Erhitzen ammoniakalische Dämpfe und lässt 42,64 Proc. Kochsalz. Die Krystalle zerfliefsen an der Luft. Ihre wässrige Lösung gibt, auch wenn man sie bis zum Schmelzen erhitzt und die Lösung zum Kochen erhitzt hatte, wieder die unveränderten Krystalle. Aus einer concentrirten Lösung fällt Salpetersäure den meisten Harnstoff, aber eine mäfsig concentrirte wird auch durch viel Salpetersäure, so wie durch das 12fache Volum Weingeist nicht gefällt. Also lässt sich Harnstoff aus einer Kochsalz haltenden Flüssigkeit, z. B. aus abgedampftem Harn, durch Salpetersäure nur sehr unvollständig fällen. — Oxalsäure fällt aus der Lösung nach längerer Zeit Krystalle von [saurem] oxalsaurem Natron, worauf die Mutterlauge beim Abdampfen Blätter von oxalsaurem Harnstoff absetzt. Absoluter Weingeist zersetzt die Krystalle theilweise, indem er sämmtlichen Harnstoff mit nur wenig Kochsalz auszieht. WERTHER.

Krystallisirt			WERTHER
$C^2H^4N^2O^2$	60	43,92	
NaCl	58,6	42,90	42,64
2 Aq	18	13,18	12,55
$C^2H^4N^2O^2$,NaCl + 2Aq	136,6	100,00	

Salmiak schiefst aus einer wässrigen Lösung, welche Harnstoff hält, statt in Oktaedern, in Würfeln an, und Kochsalz, statt in Würfeln, in Oktaedern oder Cubooktaedern; doch scheinen diese Krystalle nur sehr wenig Harnstoff zu enthalten.

b. Mit *salpetersaurem Natron.* Das Gemisch von sehr concentrirten heifsen Lösungen der beiden Stoffe zu gleichen Atomen liefert beim Erkalten lange Säulen, welche in trockner Luft durch Verlust von etwas Wasser bald matt werden. Sie fangen bei 35° zu schmelzen an, sind aber selbst bei 100° noch nicht ganz flüssig; bei 120° verlieren sie alles Wasser; bei 142° geht die weitere Zersetzung vor sich, und bei raschem Erhitzen erfolgt eine heftige Explosion. Die Verbindung gibt, wenn sie auch geschmolzen, dann in Wasser gelöst und gekocht wurde, wieder dieselben Krystalle. Wurde sie aber bis zum Verlust des Wassers erhitzt, und dann in Wasser gelöst, so schiefst bei sehr langsamem Verdunsten zuerst salpetersaures Natron an, hierauf Harnstoff; löst man jedoch dieses Krystallgemenge jetzt wieder in wenig heifsem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten wieder die Verbindung als Ganzes. Es ist wahrscheinlich die verschiedene Löslichkeit der Bestandtheile, welche beim langsamen Verdunsten die Scheidung der Verbindung bewirkt. — Die wässrige Lösung wird selbst durch einen grofsen Ueberschuss von Salpetersäure oder Oxalsäure nicht gefällt; auch nicht durch salpetersaures Silberoxyd. WERTHER.

Krystallisirt			Werther
$C^2H^4N^2O^2$	60	36,76	
NaO,NO^5	85,2	52,21	50,27
2 Aq	18	11,03	10,42
$C^2H^4N^2O^2$ + NaO,NO^5 + 2Aq	163,2	100,00	

Salmiak, Chlorkalium, Chlorbaryum, Salpeter, salpetersaurer Baryt und salpetersaurer Strontian krystallisiren für sich aus der harnstoffhaltigen Lösung. Werther.

c. Mit *salpetersaurem Kalk.* $C^2H^4N^2O^2$ + CaO,NO^5. Die wässrige, oder besser die weingeistige Lösung der beiden Stoffe liefert beim Verdunsten über Vitriolöl glasglänzende zerfliefsliche Krystalle. Sie verlieren bei 100° blofs 0,94 Proc. hygroskopisches Wasser, dann bis 140° nichts mehr; bei 145° fangen sie zu schmelzen an, und entwickeln zuerst ammoniakalische, dann saure Dämpfe; doch ist bei 180° die Verbindung noch nicht ganz zersetzt. Bei raschem Erhitzen verpuffen sie heftig, und lassen kohlensauren Kalk. Der Kalk in der Verbindung beträgt 10,5 Procent. Ihre wässrige Lösung wird weder durch Salpetersäure, noch durch Kohlensäure-freies Kali gefällt; aber Oxalsäure fällt oxalsauren Kalk und oxalsauren Harnstoff. Werther.

d. Mit *salpetersaurer Bittererde.* $C^2H^4N^2O^2$ + 2(MgO,NO^5). Die absolut weingeistige Lösung der 2 Stoffe, im Vacuum verdunstet, liefert grofse glänzende schief rhombische Säulen. *Fig.* 84, die α-Flächen oben zusammenstofsend, die Kanten zwischen u und i abgestumpft; u′ : u = 135°; α : α = 140°; u : i = 128° 42′; u : f = 126° 30′; i : f nach hinten = 97° 20′. — Die Krystalle schmelzen bei 85° unter Verlust von 1,9 Proc., wohl blofs hygroskopischem, Wasser zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten erst nach langer Zeit krystallisirt. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, wie die des salpetersauren Kalks, und lässt 10,42 Proc. Bittererde. Die geschmolzene Masse, in absolutem Weingeist gelöst, gibt die ursprünglichen Krystalle wieder. Die Verbindung ist zerfliefslich; in ihrer wässrigen oder weingeistigen Lösung wird sie durch längeres Kochen nicht zersetzt. Aus der selbst concentrirten Lösung fällt Salpetersäure blofs einen Theil des Harnstoffs; Oxalsäure, Kohlensäure-freies Kali und salpetersaures Silberoxyd bewirken nichts. Werther.

e. Mit *Einfachchlorquecksilber.* Die Verbindung lässt sich nicht aus der wässrigen Lösung krystallisirt erhalten, sondern durch Erkälten der in der Siedhitze bewirkten Lösung der beiden Stoffe in absolutem Weingeist. Schwach perlglänzende platte Säulen mit krummen Flächen. Sie fangen, ohne Wasser zu verlieren, bei 125° zu schmelzen an, sind bei 128° völlig geschmolzen, und erstarren dann bei 130° zu einem weifsen dicken Brei, aus welchem absoluter Weingeist Sublimat und eine Spur Salmiak auszieht. Kochendes Wasser zieht kleine Mengen dieser 2 Stoffe aus, und lässt ein gelbes Pulver, welches beim Erhitzen ohne Schmelzung ammoniakalische Dämpfe entwickelt, und unter vorübergehender Röthung ein Sublimat von Kalomel nebst Quecksilber liefert. — Die unzersetzten Krystalle lösen sich wenig in kaltem Wasser, und werden durch

kochendes zersetzt; auch liefert die kalte Lösung beim kalten Verdunsten zuerst Krystalle von Sublimat, dann von der Verbindung, dann von Harnstoff. In absolutem Weingeist, besonders in kochendem, ist die Verbindung leichter löslich, und auch diese Lösung zersetzt sich beim kalten Verdunsten zum Theil. Diese Lösung wird durch Salpetersäure oder Oxalsäure nicht gefällt, gibt aber mit Kali einen gelben Niederschlag. WERTHER. — Die Verbindung gibt mit Kali einen weifsen Niederschlag, dem Amidquecksilber ähnlich, und gleich diesem beim Erhitzen explodirend. PIRIA (*Compt. rend.* 21, 686).

	Krystallisirt		WERTHER
$C^2H^4N^2O^2$	60	18,14	
2 Hg	200	60,46	60,38
2 Cl	70,8	21,40	20,94
$C^2H^4N^2O^2,2HgCl$	330,8	100,00	

f. Mit *salpetersaurem Silberoxyd.* — *α.* $C^2H^4N^2O^2+AgO,NO^5$. Mischt man concentrirte wässrige Lösungen der beiden Stoffe zu gleichen Atomen kalt oder bei 50° mit einander, so entstehen sogleich grofse Krystalle, in welche die übrige Flüssigkeit, unter 50° im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, bis auf den letzten Tropfen übergeht. Grofse glänzende, schief rhombische Säulen. *Fig.* 85, ohne f-Fläche, aber mit Abstumpfung der Seitenkanten zwischen u und t; u' : u = 118°; i : u' oder u = 110°; i : *a* = 160°; *a* : *a* = 140°; *a* : t = 110°. — Die trocknen Krystalle verlieren beim Erhitzen eine Spur hygroskopisches Wasser, schmelzen, und entwickeln Ammoniak, hierauf salpetrige Dämpfe; bei raschem Erhitzen zeigen sie eine von rothen Dämpfen begleitete feurige Verpuffung, und lassen metallisches Silber. Bei 18stündigem Erhitzen der gepulverten Verbindung im Wasserbade zerfällt ein kleiner Theil derselben in cyansaures Silberoxyd und salpetersaures Ammoniak, wodurch das Pulver zu einer feucht werdenden Masse zusammenbackt. Die verdünnte wässrige Lösung trübt sich bei längerem Kochen, und setzt dann beim Erkalten lange Säulen von cyansaurem Silberoxyd ab. vgl. (IV, 294). Aber die darüberstehende Flüssigkeit hält noch viel unzersetzte Verbindung, und auch bei sehr langem Kochen wird nicht alles Silberoxyd in cyansaures verwandelt. — Die Krystalle lösen sich unzersetzt in gröfseren Mengen von kaltem oder heifsem Wasser, oder von Weingeist. Salpetersäure fällt daraus einen Theil des Harnstoffs; Oxalsäure fällt daraus sogleich oxalsaures Silberoxyd; weingeistiges Natron gibt mit der wässrigen Lösung der Verbindung einen gelblichen Niederschlag, sich beim Kochen mit Wasser schwärzend, 83,94 Proc. Silberoxyd haltend, also vielleicht eine Verbindung oder ein Gemenge von 5 At. Silberoxyd mit 2 At. Harnstoff [von 3 At. Oxyd mit 1 Harnstoff]. WERTHER.

β. $C^2Ad^2,O^2 + 2(AgO,NO^5)$. Die wässrige Lösung von 1 At. Harnstoff, mit der von 3 bis 4 At. salpetersaurem Silberoxyd gemischt, liefert beim Verdunsten im Vacuum zuerst Krystalle der Verbindung *α*, hierauf die der Verbindung *β*, und zuletzt Krystalle von reinem salpetersauren Silberoxyd. Die Krystalle von *β* sind grofse glänzende geradrhombische Säulen. Ungefähr *Fig.* 73, aber ohne y-Fläche, dagegen mit p-Fläche; p : a = 127°; p : i = 143° 36'; u' : u = 112°

30'. — Die Krystalle halten kein Wasser. Die chemischen Verhältnisse gleichen denen von α. WERTHER.

	Krystalle α		WERTHER		Krystalle β		WERTHER
$C^2Ad^2O^2$	60	26,09		$C^2Ad^2O^2$	60	15	
AgO	116	50,43	49,63	2AgO	232	58	83,34
NO^5	54	23,48		$2NO^5$	108	27	
$C^2Ad^2O^2,AgO,NO^5$	230	100,00		$C^2Ad^2O^2,2(AgO,NO^5)$	400	100	

D. Mit *Metalloxyden.* Der Harnstoff fällt kein schweres Metalloxyd aus seiner sauren Auflösung, wird er aber in Gesellschaft eines Alkalis zugesetzt, so fällt oft eine Verbindung des Metalloxyds mit Harnstoff nieder. Die des Silberoxyds ist grau, und verpufft beim Erhitzen unter Reduction des Silbers. PROUT. vgl. WERTHER (IV, 299).

E. Der Harnstoff löst sich in 5 Th. kaltem Weingeist von 0,816 spec. Gewicht, in weniger, als 1, kochendem, aus dem er beim Erkalten anschiefst. PROUT. — Er löst sich höchst wenig in Aether, aber nach HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 43) leicht in einem Gemisch aus Aether und Weingeist, daher ihn Aether aus der weingeistigen Lösung nicht fällt. Hieraus erklärt sich wohl O. HENRY's Behauptung, der Harnstoff sei leicht in Aether löslich. — Der Harnstoff löst sich nicht in Terpenthinöl. PFAFF, PROUT.

Gepaarte Verbindungen.

Harnstoff-Kohlensäure. $C^4N^2H^4O^6 = C^2Ad^2O^2,2CO^2$.

LIEBIG (1846). *Ann. Pharm.* 58, 260.

Der krystallische Ester, welcher sich beim Einleiten des Cyansäuredampfs in Weingeist oder Aether neben Urethan reichlich absetzt, hält die Bestandtheile des Vinäthers und der hypothetisch trocknen Harnstoff-Kohlensäure, ist also $= C^4H^5O,C^4N^2H^3O^5$. Bei der Behandlung mit Barytwasser oder weingeistigem Kali zerfällt er in harnstoffkohlensaures Salz und in Weingeist. Diese Salze zersetzen sich bei der gelindesten Erwärmung in Harnstoff, Kohlensäure und kohlensaures Alkali. LIEBIG. $C^4N^2H^4O^6 = C^2N^2H^4O^2 + 2CO^2$.

Harnstoff-Kohlen-Formester. $C^2H^3O,C^4N^2H^3O^5$.

RICHARDSON (1837). *Ann. Pharm.* 23, 138.

Leitet man den aus erhitzter Cyanursäure entwickelten Cyansäuredampf in reinen Holzgeist, so bilden sich bald viele farblose Krystalle dieses Esters, welche man wiederholt mit Wasser wäscht, dann bei 100° trocknet. — Beim Erhitzen verdampfen sie einem Theil nach unzersetzt, während der andere in Methylen, Ammoniak [und Kohlensäure?] und in zurückbleibende Cyanursäure zerfällt. [Etwa so: $3(C^2H^3O,C^4N^2H^3O^5) = C^6N^3H^3O^6 + 3C^2H^2 + 3NH^3 + 6CO^2$.] — Beim Erhitzen mit Kali werden die Krystalle auf ähnliche Weise zersetzt, wie der entsprechende, aus Weingeist erhaltene, Vinester. — Sie lösen sich leicht in Wasser, Holzgeist und Weingeist, in der Hitze reichlicher. Die Lösungen röthen nicht Lackmus. RICHARDSON.

			RICHARDSON
6 C	36	30,51	30,64
2 N	28	23,72	23,65
6 H	6	5,09	5,11
6 O	48	40,68	40,60
	118	100,00	100,00

i. Nebenkern C^2NH.

Cyan, C^2N, und Blausäure, C^2NH.

Literatur für Cyan, Blausäure und Cyanmetalle.

SCHEELE. *Opusc.* 2, 148.
BERTHOLLET. *Mém. de l'Acad. d. Sc. à Paris* 1787, 148; auch *Crell Ann.* 1795, 1, 70.
RICHTER. Dessen *N. Gegenst. der Chemie* 11, 49.
BUCHOLZ. *A. Gehl.* 1, 406.
PROUST. Blausäure. *Ann. Chim.* 60, 185 u. 225; auch *N. Gehl.* 3, 549.
F. v. ITTNER. *Beiträge zur Geschichte der Blausäure.* Freiburg u. Constanz. 1809.
GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 77, 128; auch *Schw.* 2, 204; auch *Gilb.* 40, 229. — *Ann. Chim.* 95, 136; auch *Schw.* 16, 1; auch *Gilb.* 53, 1 u. 138.
H. DAVY. *Gilb.* 54, 383.
VAUQUELIN. *Ann. Chim. Phys.* 9, 113; auch *Schw.* 25, 50. — *Ann. Chim. Phys.* 22, 132; auch *N. Tr.* 9, 1, 124.
WÖHLER. *Pogg.* 3, 177.
JOHNSTON. *N. Ed. Phil. J.* 1, 75; auch *Schw.* 56, 341.
PORRET. Cyanmetalle. *Phil. Transact.* 1814, 527; auch *Schw.* 17, 258; auch *Gilb.* 53, 184; auch *N. Tr.* 3, 2, 422.
RAMMELSBERG. Cyanmetalle. *Pogg.* 38, 364; 42, 111.
FERD. u. EDW. RODGERS. *Phil. Mag. J.* 4, 91.

Geschichte. DIESBACH u. DIPPEL in Berlin entdeckten 1704 zufällig das Berlinerblau; MACQUER fand, dass es durch Behandlung mit wässrigem Kali in Eisenkalk (Eisenoxyd) und in eine brennbare färbende Materie zersetzt werde, welche durch ihre Verbindung mit dem Kali dieses in das *phlogistisirte* Kali (Blutlaugensalz) verwandele. SCHEELE gelang es 1782, aus diesen Verbindungen die *Blausäure* im wässrigen Zustande darzustellen und ihre Bestandtheile zu erkennen, indem er als solche Ammoniak, Luftsäure und Phlogiston angab. (Ammoniak ist Stickstoff und Wasserstoff; Luftsäure oder Kohlensäure + Phlogiston nach der damaligen phlogistischen Theorie ist Kohlenstoff. Eben so erkannte BERTHOLLET 1787, der eben aufgekommenen antiphlogistischen Theorie gemäfs, diese Säure als aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt. — PROUST und ITTNER lehrten viele ihrer Verbindungen kennen. Letzterer stellte zuerst 1809 aus Cyanquecksilber und Salzsäure die wasserfreie Blausäure dar, doch hielt er ihren Dampf für ein permanentes Gas. GAY-LUSSAC erhielt sie zuerst 1811 in tropfbar flüssiger Form, bestimmte 1815 ihre quantitative Zusammensetzung, und entdeckte und untersuchte das *Cyan*, welches zur Entdeckung vielfacher damit verwandter Verbindungen den vorzüglichsten Anstofs gab.

Das Cyan verhält sich nicht wie ein Kern. Dem Chlor und andern unorganischen Salzbildern vergleichbar, hat es vorzüglich Neigung, sich mit 1 At. Wasserstoff oder Metall zu vereinigen, Verbindungen, welche bei den Kernen höchst selten sind. Soll ein Kern eine Säure bilden, so müssen 2, 4 oder mehr At. Sauerstoff hinzutreten; zur Bildung der Cyansäure, C^2NHO^2, dagegen braucht man aufser 2 At. Sauerstoff noch 1 At. Wasserstoff.

Folgende Annahme möchte die Lehre vom Cyan mit der Kerntheorie in Einklang bringen: Das Cyan gehört zu der Reihe des Forme, C^2H^2. Ein

Nebenkern desselben ist die Blausäure, C^2NH; wird diesem das H entzogen, so bleibt das Cyan, C^2N. Hiernach ist das Cyan ein unvollständiger Kern der Forme-Reihe, und macht eine Ausnahme von LAURENT's Gesetz (IV, 17), dass wenn einem Kern H ohne Ersatz entzogen wird, die etwa bleibende organische Verbindung der Reihe eines andern Kerns angehören muss. Somit sind Blausäure, C^2NH, Cyanmetalle (wie C^2NK), Chlorcyan, C^2NCl, u. s. w. als verschiedene Nebenkerne der Forme-Reihe zu betrachten, und die Cyansäure, C^2NH,O^2, als das saure Aldid des Kerns Blausäure. Bei der ungemeinen Verschiedenheit der Blausäure von den übrigen organischen Säuren kann es nicht auffallen, dass erstere nach dieser Ansicht als Kern, letztere als Verbindungen eines Kerns mit Sauerstoff erscheinen. Bei der Aehnlichkeit zwischen der Blausäure und den unorganischen Wasserstoffsäuren lassen sich letztere, so wie die Verbindungen von 1 At. eines einfachen Salzbilders mit 1 At. Metall vielleicht als unorganische Kerne betrachten, um welche sich dann noch Sauerstoff u. s. w. lagern, um Sauerstoffsalze u. s. w. hervorzubringen.

Das Cyan ist hiernach am ersten dem Formyl, C^2H, dem Acetyl, C^4H^3, und ähnlichen hypothetischen Radicalen der Binärtheorie vergleichbar, welche nach der Kerntheorie Kerne sein würden, welchen 1 H entzogen ist.

Nach den über die Zusammenfügung der Atome im Forme (IV, 32—33) entwickelten Vermuthungen bilden die 4 Elementaratome, welche die Blausäure, die Cyanmetalle, das Chlorcyan u. s. w. constituiren, eine quadratische Tafel, von welcher 2 diagonal entgegengesetzte Ecken aus C bestehen. Wird diesen Verbindungen das 1 At. Wasserstoff, Metall, Chlor u. s. w. entzogen, so verändert das N-Atom im zurückbleibenden Cyan seine Lage, indem es sich in die Mitte zwischen die 2 Kohlenstoffatome begibt. Diese veränderte Lagerung der Atome ist vielleicht der Grund, warum das Cyan nicht so leicht, meistens nur durch Substitution, wieder das entzogene Atom Wasserstoff, Metall, Chlor u. s. w. aufnimmt.

Cyan, C^2N.

Blaustoff, *Cyanogène;* in Gasgestalt: *Cyangas.* — Von GAY-LUSSAC 1814 entdeckt. — Findet sich als Blausäure und Schwefelblausäure in wenigen organischen Körpern.

Bildung. 1. Stickgas liefert mit Kohle und Kali in starker Glühhitze Cyankalium. — Leitet man Stickgas über das in einer Porcellanröhre stark glühende Gemenge von gleichviel kohlensaurem Kali und reiner (stickstofffreier) Zuckerkohle, wobei zuerst Kohlenoxydgas, zuletzt bloſs Stickgas übergeht, so findet sich im kohligen Rückstande so viel Cyankalium, dass hierbei von 100 Theilen des angewendeten Kalis 12 Th. in Cyankalium verwandelt sind. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron bildet sich viel weniger Cyannatrium. FOWNES (*J. pr. Chem.* 26, 412). — ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 26, 413) wiederholten den Versuch von FOWNES mit Zuckerkohle und kohlensaurem Kali. Bei mäſsigem Rothglühen erhielten sie kein Cyankalium; bei einer Hitze, bei welcher mit dem Kohlenoxydgas Kalium verdampfte, erhielten sie nur eine zweifelhafte Spur; aber bei Anwendung eines kohlensauren Kalis, welchem schwefelsaures Kali beigemengt war, zeigte sich deutlich die Bildung von Schwefelcyankalium. — Viel weniger beweisend sind folgende Versuche und Beobachtungen, bei welchen eine Stickstoff haltende Kohle im Spiel war, also vielleicht bloſs diese den zur Bildung des Cyans nöthigen Stickstoff lieferte: Stickgas, durch ein glühendes Gemenge von Holzkohle und kohlensaurem Kali geleitet, gibt wenig Cyankalium; noch weniger gibt Luft, jedoch so viel, dass das aus 20 Th. kohlensaurem Kali erzeugte Cyankalium 1 Th. Berlinerblau zu liefern vermag. DESFOSSES (*J. Pharm.* 14, 280). — Aus den Rissen eines Hoheisenofens schwitzte ein flüssiges Gemisch von ungefähr gleichviel Cyankalium und kohlensaurem Kali aus. TH. CLARK (*Phil. Mag. J.* 10, 729; auch *Pogg.* 40, 315; auch *J. pr. Chem.* 11, 124). — Nach Beendigung der Cam-

pagne eines mit heifser Gebläseluft und Holzkohle betriebenen Hoheisenofens fand sich im Gestell eine Kohle, welche metallisches Eisen und Blei und eine salzige Masse hielt. Nachdem sie mit Wasser übergossen und 4 Wochen hingestellt worden war, zeigte sie sich mit einer nach Blausäure riechenden kleisterartigen Masse umgeben, welche mit Krystallen von Cyaneisenkalium gemengt war, und welche übrigens noch Cyankalium, cyansaures Kali, kohlensaures Kali, kieselsaures Kali und mangansaures Kali [neben Cyankalium?] und keine Chlorverbindung enthielt. Das cyansaure Kali war wohl aus Cyankalium durch stärkeren Luftzutritt während des Schmelzens erzeugt; das Cyaneisenkalium hatte sich wohl erst nach dem Begiefsen mit Wasser aus Cyankalium und dem beigemengten Eisen erzeugt. Also hatte die Luft im Ofen den zur Bildung des Cyans nöthigen Stickstoff geliefert. Zincken u. Bromeis (*J. pr. Chem.* 25, 246; auch *Pogg.* 55, 89). Der Stickstoff konnte eben so gut von der Holzkohle selbst geliefert werden, welche, da das Holz eine eiweifsartige Materie enthält, keineswegs frei von Stickstoff ist. Gm. — In dem mit geschlossener Brust, mit heifser Luft und mit Holzkohle betriebenen Eisenofen von Mariazell in Steiermark erzeugt sich das Cyankalium so reichlich, dass es zum Behuf der galvanischen Vergoldung in den Handel gebracht wird. Es findet sich theils am Lichtloche (einer Oeffnung, welche bestimmt ist, um bei Nacht durch Entzünden der ausströmenden Gase zu beleuchten), theils in den Röhren, durch welche die Gase auf der Gicht streichen. Aus dem Lichtloche fliefst ein weifses Salz aus, zu Zapfen erstarrend, aus Cyankalium, cyansaurem Kali, kohlensaurem Kali, Cyaneisenkalium, Eisen, Kohlenstoffeisen und Kohle gemengt; zugleich setzt sich dasselbe Salz oberhalb des Lichtloches an, durch Kohle grau gefärbt. In den Röhren des Gichtgases setzt sich (ohne Zweifel durch Verdichtung des bläulichen Rauchs, der beim Betrieb mit heifser Luft aufsteigt) ein schwarzes Salz an, von derselben Beschaffenheit, nur dass darin Kohleneisen und Kohle vorwalten. Redtenbacher (*Ann. Pharm.* 47, 150). — Wenn man ein Gemenge von 2 Th. Kooke oder Steinkohle, 2 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Eisenfeile in einem offenen, der Luft dargebotenen Gefäfse glüht, so erhält man mehr Cyanmetall, als wenn man eine stickstoffreiche Thierkohle mit kohlensaurem Kali und Eisen nach demselben Verhältnifs in einem bedeckten Gefäfse glüht. Es liefern hierbei 100 Th. Kooke 17,5 Berlinerblau. Thompson (*Athenaeum*; auch *J. pr. Chem.* 26, 413). Berzelius fragt mit Recht, ob nicht der Stickstoff von der Steinkohle herrühre.

2. Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure erzeugen beim Einwirken auf organische Verbindungen, auch wenn diese stickstofffrei sind, häufig Blausäure, oder blausaures Ammoniak, oder Cyankalium. — Trägt man ein Gemenge von 1 Th. Salpeter und 2 Th. gereinigtem Weinstein in einen glühenden Tiegel, so zeigt sich nach dem Verpuffen der Masse viel Cyankalium gebildet. Guibourt (*J. Pharm.* 5, 58). — Salpeter, mit überschüssigem Weinstein oder essigsaurem Kali verpufft, liefert Cyankalium. Schindler (*Repert.* 31, 277). — Oelbildendes Gas, C^4H^4, mit überschüssigem Stickoxydgas gemengt und durch eine Röhre geleitet, in welcher sich erhitzter Platinschwamm befindet, bringt diesen zum heftigen Glühen, und liefert Wasser, blausaures Ammoniak, Kohlensäure [wohl als Ammoniaksalz?] und Stickgas. — Auf ein Gemenge von Stickoxydgas mit überschüssigem Weingeistdampf wirkt kalter Platinschwamm nicht ein, aber rothglühender verwandelt es, unter Absatz von Kohle, in Wasser, blausaures Ammoniak und kohlensaures Ammoniak. — Der Dampf von Salpetrig-Vinester (C^4H^5O,NO^3) erzeugt, wenn der Platinschwamm auf 400° erhitzt ist, Stickoxydgas, wenn er aber glüht, Wasser, blausaures Ammoniak, Kohlenoxyd, Sumpfgas und Kohle. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 29, 284). — Auch beim Verbrennen der Schiefsbaumwolle bildet sich eine Spur von Blausäure. Fordos u. Gélis (*Compt. rend.* 23, 382).

Sehr viele stickstofffreie und stickstoffhaltende organische Verbindungen, mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, liefern ein Destillat, in welchem sich etwas Blausäure nachweisen lässt, zu deren Bildung die Salpetersäure den Stickstoff, die organische Substanz den Kohlenstoff und Wasserstoff liefert.

So geben folgende Stoffe Blausäure: Blutserum, viel, FOURCROY (*Syst. des connoiss. chim.* 9, 91); — Zucker, Gummi oder Stärkmehl, wenig, THÉNARD (*Traité*, Tom. 4); — Weingeist bei der Bereitung von Knallquecksilber, GAULTIER DE CLAUBRY (*J. Pharm.* 25, 764), oder von Salpetrig-Vinester, man erhitze den Weingeist mit Salpetersäure, DALPIAZ (*N. J. Pharm.* 5, 239), oder man leite in ihn den Dampf der Untersalpetersäure, SOBRERO; — Fette, ziemlich viel, B. DEROSNE u. CHATIN (*N. J. Pharm.* 5, 240), SOBRERO; — flüchtige Oele, wie Terpenthin-, Wachholder-, Citronen-, Pomeranzen-, Lavendel-, Spick-, Chamillen- und Nelken-Oel, 1 bis 2 Procent, um so mehr, je schneller sie sich verharzen, ferner Colophonium, Fichtenharz, Mastix, Copal und Galbanum, SOBRERO. Auch entsteht Blausäure nebst Ammoniak, wenn man durch eine stark glühende Röhre leitet: Salpetrig-Vinester, THÉNARD, oder Aetherdampf mit Stickoxydgas oder Stickoxydulgas (wobei jedoch gefährliche Verpuffung), oder Terpenthinöldampf mit Stickoxydgas. SOBRERO (*N. J. Pharm.* 2, 211; 7, 448; auch *J. pr. Chem.* 36, 16). — Die Lösung mehrerer Verbindungen des Silberoxyds mit organischen Säuren in Salpetersäure gibt beim Kochen einen flockigen Niederschlag von Cyansilber, welches bei weiterem Kochen wieder verschwindet; je weniger sich beim Kochen Untersalpetersäure entwickelt, desto mehr Cyansilber fällt nieder. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 5, 285).

3. Einige Stickstoff-haltende Verbindungen entwickeln bei der Destillation mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure Blausäure. So nach SCHLIEPER (*Ann. Pharm.* 59, 1) der Thierleim.

4. Ammoniak liefert in der Glühhitze mit organischen Verbindungen, mit Kohle, und selbst mit Graphit oder Kohlenoxydgas blausaures Ammoniak oder Cyankalium. — Leitet man Ammoniakgas durch in einer Porcellanröhre stark glühende Kohle, so geht in die erkältete Vorlage Blausäure, oder vielmehr blausaures Ammoniak über. CLOUET (*Ann. Chim.* 11, 30; auch *Crell Ann.* 1796, 1, 45); BONJOUR (*J. Polytechn.* Cah. 3, 436; auch *Scher. J.* 2, 621); LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* 76, 111; — *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 117; auch *Ann. Pharm.* 36, 64; auch *J. pr. Chem.* 23, 232). Hierbei entsteht zugleich Sumpfgas: $4NH^3 + 6C = 2(NH^3,C^2NH) + C^2H^4$. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 38, 62). — Auch Ammoniakgas, mit Kohlenoxydgas durch eine glühende Röhre geleitet, liefert blausaures Ammoniak: $2NH^3 + 2CO = NH^3,C^2NH + 2HO$. KUHLMANN. — Ein glühendes Gemenge von Kohle und Kali verwandelt sich beim Darüberleiten von Ammoniak oder verdampftem kohlensauren Ammoniak mit der gröfsten Leichtigkeit in Cyankalium. DESFOSSES (*J. Pharm.* 14, 280); KUHLMANN. — Bringt man in den unteren verschlossenen Theil eines Flintenlaufs 100 Th. Hirschhorn, und darüber ein Gemenge von 50 Th. kohlensaurem Kali und 25 Th. Kohle, und bringt zuerst das Gemenge zum Glühen, dann das Hirschhorn, so lassen sich aus der erkälteten Masse 10 Th. Berlinerblau darstellen; wenn man dagegen 100 Th. Hirschhorn, mit 50 Th. kohlensaurem Kali gemengt, glüht, so erhält man blofs 5,4 Th. Berlinerblau. Wendet man statt des Hirschhorns getrocknetes Ochsenblut an, so gibt es nach dem ersten Verfahren 20, nach dem zweiten nur 11,7 Th. Berlinerblau. DESFOSSES. — Hält das Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali zugleich Eisenfeile, so entsteht beim Durchleiten von Ammoniakgas Cyaneisenkalium. Lässt man die ammoniakalischen Dämpfe, die sich beim Glühen von 1000 Th. Knochen in einer eisernen Retorte entwickeln, durch ein mit concentrirtem Kali getränktes und bis zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und Eisenfeile streichen, so lassen sich aus diesem Gemenge 0,86 Th. Berlinerblau darstellen. JACQUEMYNS (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 296; auch *Ann. Pharm.* 46, 236; auch *J. pr. Chem.* 30, 26).

Glüht man in einer Retorte überschüssige Kohle mit Salmiak und entweder mit Kalk oder besser mit Bleiglätte (sofern diese das Ammoniak erst in der Glühhitze entwickelt und ihr Ueberschuss vielleicht 2 H des NH^3 oxydirt), so destillirt Blausäure, oder vielmehr blausaures Ammoniak über. VAUQUELIN (*Scher. J.* 2, 626); BUCHOLZ, SCHRADER (*Scher. J.* 2, 628 u. 631);

ITTNER. — Salmiak, mit Kohle oder Graphit und kohlensaurem Kali geglüht, erzeugt Cyankalium. SCHEELE. — Eben so erhält man durch Glühen von 1 Th. Salmiak mit 8 Th. rohem Weinstein [welcher allerdings stickstoffhaltendes Ferment hält] sehr viel Cyankalium. DIVE (*J. Pharm.* 7, 487).

Ameisensaures Ammoniak zersetzt sich beim Erhitzen in Blausäure und Wasser. DÖBEREINER (IV, 233).

5. Alle stickstoffhaltende organische Verbindungen, so wie die aus ihnen dargestellte stickstoffhaltende Kohle liefern beim Glühen mit einem fixen Alkali viel Cyanmetall. — Während hierbei ein Theil der Kohle dem Alkali den Sauerstoff entzieht, treten 2 C mit 1 N der organischen Substanz an das vom Sauerstoff befreite Metall. — Es gründet sich hierauf die Bereitung der Cyanverbindungen im Grofsen, so wie die Entdeckung von Stickstoff in den organischen Verbindungen im Kleinen, beim Glühen derselben mit kohlensaurem Kali oder mit Kalium (IV, 122 u. 128). In den Fabriken von Cyaneisenkalium findet es sich, dass man gleich viel Cyankalium erhält, die ganze stickstoffhaltende Verbindung werde mit kohlensaurem Kali geglüht, oder blofs die aus ihr durch gelindes Glühen bei abgehaltener Luft erhaltene Kohle. Da sich aus der ganzen organischen Substanz viel Ammoniak entwickelt, welches nach 4 (oben) ebenfalls Cyankalium bilden kann, so sollte man das Gegentheil erwarten; aber das Ammoniak entwickelt sich hierbei schon weit unter der Hitze, bei welcher es mit Kali und Kohle Cyankalium bildet. Kohlensaures Natron erzeugt beim Glühen mit stickstoffhaltigen Materien viel weniger Cyannatrium, als kohlensaures Kali Cyankalium. DESFOSSES (*J. Pharm.* 14, 280).

Darstellung. a. Als Gas. 1. Man erhitzt, zuvor im Wasserbade gut getrocknetes, Cyanquecksilber in einer Röhre oder kleinen Retorte bis zum anfangenden Glühen, und fängt das Gas über Quecksilber auf. GAY-LUSSAC. — Das Quecksilber verdampft, und verdichtet sich im kälteren Theile des Apparats; ein kleiner Theil des Cyans bleibt, in Paracyan verwandelt, in der Retorte als braune lockere Masse. — Bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt sich ein Theil des Cyans unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und Blausäure. — H. DAVY befreit das Gas durch Quecksilberoxyd von etwa beigemengtem Blausäuredampf.

2. Man erhitzt in einer Retorte ein inniges Gemenge von 2 Th. (1 At.) völlig getrocknetem Einfachcyaneisenkalium und 3 Th. (2 At.) Aetzsublimat. $2KCy,FeCy + 2HgCl = 2KCl + FeCy + 2Hg + 2Cy$. — Es entwickelt sich Cyangas mit Quecksilberdampf, und es bleibt ein dunkelfarbiges Gemenge von Chlorkalium und Cyaneisen. KEMP (*Phil. Mag. J.* 22, 179; auch *Ann. Pharm.* 48, 100; auch *J. pr. Chem.* 31, 63).

Man könnte auch 1 At. Kupfervitriol mit 1 At. Cyankalium unter Zusatz von Wasser in einem Gasentwicklungsapparat zum Kochen erhitzen, wobei sich die Hälfte des Cyans entwickeln würde. Aber dieses ist leicht mit Kohlensäure verunreinigt, vom cyansauren oder kohlensauren Kali im Cyankalium herrührend.

Die von KOLB (*Jahrb. d. pr. Pharm.* 10, 311) empfohlene Bereitungsweise des Cyans aus Cyaneisenkalium, Braunstein und doppelt schwefelsaurem Kali, welche, wie HARZEN-MÜLLER (*Ann. Pharm.* 58, 102) zeigte, Kohlenoxyd-, kohlensaures und Stick-Gas, Blausäure u. s. w., nur kein Cyan liefert, wird hier blofs in der Absicht erwähnt, damit Niemand dadurch irregeführt werde.

b. Als tropfbare Flüssigkeit. 1. Durch Erhitzen des im längeren Schenkel einer gebogenen und zugeschmolzenen starken Röhre befindlichen Cyanquecksilbers (I, 254 bis 255); das Cyan verdichtet sich im kürzeren erkälteten Schenkel. H. DAVY u. FARADAY (*Phil. Transact.* 1823, 196). — 2. Cyangas, durch eine auf — 25 bis — 30° er-

kältete Röhre bei gewöhnlichem Luftdruck geleitet, wird tropfbar. BUNSEN (*Pogg.* 46, 101).

Eigenschaften. Das tropfbare Cyan gefriert einige Grade unter — 30° zu einer strahligen eisähnlichen Masse. BUNSEN. Das gefrorne Cyan ist durchsichtig, krystallisch, wie es scheint, von derselben Dichte, wie das tropfbare, und schmilzt bei — 34,4°. FARADAY (*N. Bibl. univ.* 59, 162).

Das tropfbare Cyan ist wasserhell und sehr dünnflüssig. H. DAVY u. FARADAY. Spec. Gew. bei 17,2° = 0,866. FARADAY. — Lichtbrechende Kraft = 1,316. BREWSTER. Es leitet nicht die durch eine Batterie von 300 Paaren erzeugte Elektricität. KEMP.

Spannung des Cyans, in Atmosphären ausgedrückt:

Nach FARADAY						Nach BUNSEN			
bei:	Atm.	bei:	Atm.	bei:	Atm.	bei:	Atm.	bei:	Atm.
—12,2°	1,53	+ 6,9°	3,00	+21,1°	4,50	—20,7°	1,00	0°	2,7
6,7	1,89	8,9	3,17	23,3	4,79	20	1,05	+ 5	3,2
2,8	2,20	10,0	3,28	34,2	6,50	15	1,45	10	3,8
0	2,37	11,1	3,36	35,0	6,64	10	1,85	15	4,4
+ 3,6	2,72	17,2	4,00	39,4	7,50	5	2,30	20	5,0

Nach NIEMANN beträgt die Spannung bei 12,5° 4 Atmosphären.

Ein Gemenge von gleich viel festem und tropfbarem Cyan (also von — 34,4°) hat nicht die Spannung des Luftdrucks. Beim Verdunsten von tropfbarem Cyan an der Luft, welches beim Oeffnen des Gefäfses ruhig erfolgt, gefriert nicht der zurückbleibende Theil. FARADAY.

Das Cyangas ist farblos. Spec. Gew. = 1,8064 GAY-LUSSAC, 1,80395 THOMSON. Lichtbrechende Kraft (I, 90). Riecht der Blausäure etwas ähnlich, zugleich sehr stechend; in gröfserer Menge wahrscheinlich giftig. Brennbar.

	Berechnung	nach GAY-LUSSAC		Maafs	Dichte
2 C	12	46,15	Kohlenstoffdampf	2	0,8320
N	14	53,85	Stickgas	1	0,9706
C^2N	26	100,00	Cyangas	1	1,8026

Zersetzungen. 1. Wiederholt hindurchschlagende elektrische Funken verwandeln 1 Maafs Cyangas unter Abscheidung von Kohle in 1 Maafs Stickgas. H. DAVY. — Das mit Wasserstoffgas gemengte Cyangas erleidet durch das Durchschlagen elektrischer Funken keine Veränderung; es lässt sich für sich, oder mit Wasserstoffgas gemengt, ohne alle Zersetzung durch eine leere oder mit Kupfer, Gold oder Platin gefüllte glühende Porcellanröhre leiten. GAY-LUSSAC.

2. Das Gas, an der Luft entzündet, verbrennt mit schön kermesinrother Flamme. 1 Maafs Cyangas, mit überschüssigem Sauerstoffgas gemengt, und im Verpuffungsrohre durch den elektrischen Funken entzündet, verpufft heftig, bis zum Zersprengen starker Röhren, unter Verzehrung von 2 Maafsen Sauerstoffgas und Bildung von 2 M. kohlensaurem und 1 M. Stickgas, so dass das Volum des Gasgemenges dasselbe bleibt. GAY-LUSSAC. — Kalter Platinschwamm wirkt auf ein Gemenge von Cyangas und Sauerstoffgas nicht ein; erwärmter wird glühend, und bildet Kohlensäure. WÖHLER. — Strömt mit Luft sich mengendes Cyangas durch eine erhitzte Platinspirale (I, 500, unten), so erzeugen sich auch gelbe salpetrige Dämpfe. H. DAVY. — Platinschwamm, in einer Retorte mit

Cyangas und Sauerstoffgas bis auf 291° erhitzt, wirkt noch nicht ein; sondern erst bei einer Hitze, die das Glas erweicht. W. HENRY. — Auf ein Gemenge von 1 Maafs Cyangas und 1 Knallgas in einer Röhre über Quecksilber wirken kalte Platinkugeln (I, 482, oben) nicht ein. Bei 2 M. Knallgas zeigt sich schwache Verdichtung; bei noch mehr stärkere; aber Kohlensäure wird dabei nicht erzeugt, sondern die Röhre bedeckt sich mit einer bräunlichen, brenzlich thierisch riechenden, in Wasser löslichen, mit Kali Ammoniak entwickelnden Substanz. W. HENRY. — Fügt man dagegen das Knallgas zu einem Gemenge von 1 M. Cyangas und 2 M. Sauerstoffgas, so dass der Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung hinreicht, so bewirkt der Platinschwamm, falls das Wasserstoffgas im Gemenge mehr beträgt, als das Cyangas, sogleich eine Verdichtung, unter Bildung von salpetrigen Dämpfen und von 2 Maafs Kohlensäure aus 1 Maafs Cyangas. W. HENRY (*Ann. Phil.* 25, 419). — Das sogenannte oxydirte Schwefelplatin (III, 730) absorbirt das Cyangas unter starker Wärmeentwicklung. DÖBEREINER. — Cyangas, durch eine mit Kupferoxyd gefüllte glühende Röhre geleitet, verwandelt sich in ein Gemenge von 2 Maafs kohlensaurem und 1 M. Stickgas. GAY-LUSSAC.

3. *Chlorgas* wirkt auf Cyangas bei völliger Trockenheit selbst im Sonnenlichte nicht ein; ist das Gasgemenge feucht, so entsteht in der Sonne ein gelbes Oel, welches ein Gemisch von Chlorkohlenstoff und Chlorstickstoff zu sein scheint, und oft ziemlich viel einer weifsen festen Materie, von gewürzhaftem Geruch, nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist und Aether löslich. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 35, 299). — 4. *Unterchlorigsaures Gas* zersetzt das Cyangas langsam unter Bildung von kohlensaurem, Chlor-, Stick- und Chlorcyan-Gas; die wässrige unterchlorige Säure entwickelt in Berührung mit Cyangas die 4 Gase unter Aufbrausen, hält jetzt Salzsäure und Cyanursäure, und ist mit einem öligen Gemisch von Chlorcyan und Chlorstickstoff bedeckt. BALARD. — 5. In Berührung mit *schwefelsaurem Manganoxyd* zersetzt sich das Cyangas in kohlensaures und Stickgas. BERZELIUS (*Lehrb.*).

6. Die anfangs farblose Lösung des Cyans in *Wasser* färbt sich in einigen Tagen gelb, dann braun, setzt braune Flecken von Azulmsäure ab, verwandelt ihren stechenden Geruch in den der Blausäure und hält endlich, statt des Cyans, Kohlensäure, Blausäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff gelöst, und setzt aufserdem bisweilen noch besondere Krystalle ab. — VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 9, 113; auch *Schw.* 25, 50; — *Ann. Chim. Phys.* 22, 132; auch *N. Tr.* 9, 1, 124) fand bereits im zersetzten wässrigen Cyan das kohlensaure und blausaure Ammoniak, und erhielt auch verschiedenartige Krystalle, welche theils ein Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und Harnstoff gewesen zu sein, theils einem genauer zu untersuchenden eigenthümlichen Zersetzungsproduct anzugehören scheinen. Letztere waren pomeranzengelb, durchsichtig, dendritisch, geruchlos und geschmacklos; sie entwickelten beim Erhitzen Wasser, Blausäure und Ammoniak und gaben ein weifses Sublimat, was dieselbe Materie im wasserfreien Zustande zu sein schien; sie verdampften auf glühenden Kohlen mit weifsem Nebel und starkem Geruch nach Ammoniak, und liefsen sehr wenig Kohle; sie lösten sich weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren und Kalilauge. Diese unlöslichen Krystalle hatten sich aus einem wässrigen Cyan abgesetzt, welches im Winter einige Monate sich selbst überlassen worden war. — WÖHLER (*Pogg.* 15, 627) wies im zersetzten wässrigen Cyan zuerst die Gegenwart des Harnstoffs nach, welchen er durch wiederholtes Sättigen der zersetzten Flüssigkeit mit frischem Cyangas reichlich erhielt, und fand daneben noch 2 andere krystallisirte Substanzen darin, von welchen die eine ein Ammoniaksalz [oxalsaures?] ist. — Nach PELOUZE u. RICHARDSON (*Ann. Pharm.* 26, 63) erhält man durch Hinstellen des wässri-

gen Cyans ins Licht, bis der Cyangeruch verschwunden ist, und Abfiltriren von der niedergefallenen braunen Azulmsäure, eine gelbliche, neutrale, stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit, welche beim Kochen viel Kohlensäure, dann bei weiterem Abdampfen Blausäure und Ammoniak entwickelt, und einen blassgelben trocknen Rückstand lässt, aus welchem Weingeist den Harnstoff aufnimmt, während ungefähr eine gleiche Menge von oxalsaurem Ammoniak zurückbleibt. (VAUQUELIN's unlösliche Krystalle erhielten Sie nicht.) Da nach Ihnen die Azulmsäure = $C^6N^4H^4O^4$, also = 4 Cy + 4 Aq ist, so kann sie bei der Gleichung, welche PELOUZE u. RICHARDSON für die Zersetzung des wässrigen Cyans geben, übergangen werden, und diese Gleichung ist dann folgende: $7 C^2N + 14 HO = 4 CO^2 + 3 C^2NH$ (Blausäure) + $NH^3 + NH^4O,C^2O^3$ (oxalsaures Ammoniak) + $C^2N^2H^4O^2$ (Harnstoff). [Einfachere Verhältnisse gibt folgende Gleichung: $10 C^2N + 20 HO = 4 CO^2 + 4 C^2NH + C^4H^2O^8$ (Oxalsäure) + $2 NH^3 + 2 C^2N^2H^4O^2$. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Cyan (IV, 309) ist blofs die Zersetzung anzunehmen: $6 C^2N + 12 HO = 2 C^2NH + C^4H^2O^8$ (Oxalsäure) + $2 C^2N^2H^4O^2$ (Harnstoff). Weil aber bei der Zersetzung des Cyans durch reines Wasser erst noch 2 At. Ammoniak geliefert werden müssen, um das 1 At. der 2-basischen Oxalsäure zu sättigen, so zerfallen weitere $4 C^2N$ mit weiteren 8HO noch in $2 NH^3 + 4 CO^2 + 2 C^2NH$, und diese beiden Gleichungen von $6 C^2N + 12 HO$ und von $4 C^2N + 8 HO$ geben summirt die obige Gleichung von $10 C^2N + 20 HO$. GM.] — Jedenfalls ist anzunehmen, dass hierbei 2 verschiedene Umwandlungen des Cyans zugleich vor sich gehen, die eine, wodurch ein Theil des Cyans durch Aufnahme von Wasser zu Azulmsäure wird, die andere, wodurch der andere Theil sich mit Wasser in die genannten Producte zersetzt.

Dieselbe Zersetzung, wie das von Wasser absorbirte Cyan, erleidet das von *Weingeist* absorbirte, jedoch um so langsamer, je weniger Wasser dieser enthält, da dieses zur Zersetzung des Cyans beizutragen hat, und mit Cyangas gesättigter *Aether* bleibt unverändert. VAUQUELIN. — Auch völlig wasserfreier Weingeist oder Aether, mit ganz trocknem Cyangas gesättigt, zeigt dieselbe Zersetzung, wie wässriges Cyan; schon nach 8 Monaten hat sich eine braunschwarze Substanz abgesetzt, der Geruch der Flüssigkeit nach Cyan ist in den der Blausäure übergegangen, und sie hält viel Harnstoff, so wie die übrigen von PELOUZE u. RICHARDSON angegebenen Producte. Die Zersetzung erfolgt langsamer in gut verschlossenen Flaschen, als in öfters geöffneten, also scheint der Sauerstoff der Luft die Zersetzung zu begünstigen. Sättigt man die Flüssigkeit mit frischem Cyan, so oft es zersetzt ist, so erhält man viel Harnstoff, und es ist viel Cyan nöthig, um wenig Aether zu zersetzen. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 18, 104).

7. Cyangas, über glühendes *kohlensaures Kali* geleitet, bildet damit unter Austreibung der Kohlensäure ein geschmolzenes Gemisch von Cyankalium und cyansaurem Kali. WÖHLER. — *Wässrige fixe Alkalien* absorbiren das Cyangas reichlich und bilden eine erst gelbe, dann dunkelbraune Flüssigkeit, welche Cyanmetall, cyansaures Alkali und azulmsaures Alkali hält. — Ein Theil des Cyans wird durch Aufnahme der Wasserbestandtheile zu Azulmsäure, während der andere die 2 Kaliumverbindungen erzeugt: $2 C^2N + 2 KO = C^2NK + C^2NK,O^2$. — In der Flüssigkeit lässt sich durch Barytwasser weder Kohlensäure, welche den Baryt fällen würde, noch Ammoniak, welches sich entwickeln würde, nachweisen; erst wenn man sie mit einer Säure übersättigt, zeigen sich diese 2 Stoffe. GAY-LUSSAC. Denn sie bilden sich beim Säurezusatz sogleich aus der freigewordenen Cyansäure. WÖHLER. VAUQUELIN fand zwar, dass das mit Cyan gesättigte Kali für sich Ammoniak entwickelt, durch den Geruch und darübergehaltenes rothes Lackmuspapier wahrnehmbar, doch ist auch dieses als ein Zersetzungsproduct des cyansauren Kalis zu betrachten. — Den Alkalien ähnlich wirkt das *Quecksilberoxyd* auf das wässrige Cyan. Dieses verliert seinen Geruch, bräunt das ungelöst bleibende Quecksilberoxyd durch sich absetzende Azulmsäure, und liefert eine Flüssigkeit, welche beim Erhitzen kohlensaures Ammoniak entwickelt, und beim Abdam-

pfen Krystalle von Cyanquecksilber und einer andern Verbindung liefert, welche vielleicht cyansaures Quecksilberoxyd ist. Letztere Krystalle sind durchsichtige 4seitige Tafeln, mit oft abgestumpften Kanten; sie schmelzen und verdampfen auf glühenden Kohlen ohne Verknistern; sie entwickeln mit Salzsäure Blausäure [von beigemengtem Cyanquecksilber herrührend?], worauf Kali Ammoniak entwickelt und einen weifsen Niederschlag [von weifsem Präcipitat?] erzeugt; sie lösen sich leichter in Wasser, als Cyanquecksilber, und diese Lösung wird durch Kali nicht gefällt. VAUQUELIN. — Eisenoxydulhydrat benimmt dem wässrigen Cyan ebenfalls den Geruch, färbt sich braun und dunkelgrün, und löst sich, durchs Filter von der Flüssigkeit getrennt, in Schwefelsäure unter Rücklassung von wenig Berlinerblau; das Filtrat entwickelt bei der Destillation blausaures und wenig kohlensaures Ammoniak. VAUQUELIN.

8. *Wässriges Ammoniak* absorbirt das Cyangas sehr reichlich, und zersetzt sich damit in eine braune Flüssigkeit, welche neben Ammoniak Azumlsäure, Blausäure, Oxalsäure und Harnstoff hält. WÖHLER (*Pogg.* 3, 177; 12, 253). — Die Azulmsäure setzt sich theils von selbst aus der Flüssigkeit ab, theils beim Abdampfen derselben. Die Oxalsäure lässt sich durch Kalkwasser niederschlagen, und durch Verdunsten der vom Kalkniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erhält man, weiter zu reinigende, Krystalle des Harnstoffs. WÖHLER. — Lässt man die Azulmsäure, als x(Cy + HO) bei Seite, so könnte die Gleichung sein: $6C^2N + 12HO = 2(C^2N^2H^4O^2)$ (Harnstoff) + $C^4H^2O^8$ (Oxalsäure) + $2(C^2NH)$ (Blausäure).

9. Cyangas, über glühendes *Eisen* geleitet, wird zu Stickgas, während das Eisen spröde wird, und sich mit Kohle bedeckt. GAY-LUSSAC. — Die Lösung des so veränderten Eisens in Säuren zeigt sich ammoniakhaltig; die ungelöst bleibende kohlige Masse ist theilweise in Kali löslich, und gibt beim Glühen mit Kali Cyankalium. DUFLOS (*Br. Arch.* 22, 282).

Wässriges Cyan, mit Eisenfeile geschüttelt und hingestellt, verliert in 24 Stunden seinen Geruch völlig, wird dann gelbgrün, hierauf dunkelbraun, von stechendem und schwach tintenartigem Geschmack. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn sie ihren Geruch gröfstentheils verloren, aber noch keine Farbe angenommen hat, so zeigt sie sich reich an Eisen und wird durch Gallustinctur violett; erst mit Kali, dann mit einer Säure versetzt, liefert sie Berlinerblau; sich selbst überlassen, setzt sie alles Eisen in Gestalt eines gelben Satzes ab (der durch Schwefelsäure blau wird), während in der Flüssigkeit vorzüglich blausaures Ammoniak gelöst bleibt. — Filtrirt man die Flüssigkeit erst nach der völligen Zersetzung von der Eisenfeile ab, so färbt sich das Filtrat mit Blausäure erst kermesin-, dann purpur-roth; es setzt beim Abdampfen an der Luft feine Nadeln von stechendem Geschmack [Harnstoff?] ab, und lässt beim Glühen wenig Eisenoxyd, welches sich im Filtrat durch Reagentien nicht entdecken liefs. Die Eisenfeile auf dem Filter zeigt sich braun, und löst sich in Schwefelsäure unter Rücklassung von Berlinerblau. VAUQUELIN.

Verbindungen. *a.* Mit *Wasser*. Das tropfbare Cyan mischt sich nicht merklich mit Wasser, doch bräunt sich dieses nach einigen Tagen durch Zersetzung von Cyan. H. DAVY u. FARADAY. — 1 Maafs Wasser absorbirt bei 20° allmälig 4,5 M. Cyangas, und erhält dadurch einen sehr stechenden Geruch und Geschmack. GAY-LUSSAC. — Die beim Erwärmen verschwindende Röthung, die es dem Lackmuspapier ertheilt, ist GAY-LUSSAC geneigt, der Kohlensäure zuzuschreiben, welche dem Cyangas in kleiner Menge beigemengt war. Die freiwillige Zersetzung des wässrigen Cyans s. (IV, 307 bis 308).

b. Mit Wasserstoff zu Blausäure. — *c.* Mit Wasserstoff und Sauerstoff zu Cyansäure. — *d.* Mit Phosphor? — *e.* Mit Schwefel und Wasserstoff nach verschiedenen Verhältnissen zu Schwefelblau-

säure, Ueberschwefelblausäure, Hydrothioncyan u. s. w. — *f.* Mit Iod zu Iodcyan, mit Brom zu Bromcyan, und mit Chlor zu Chlorcyan. — *g.* Mit Stickstoff? — *h.* Mit Metallen zu Cyanmetallen, die sich bei Gegenwart von Wasser auch als blausaure Salze betrachten lassen.

i. Das Cyangas ist von Aether, Weingeist, flüchtigen Oelen und einigen andern organischen Flüssigkeiten etwas absorbirbar.

Blausäure. $C^2NH = HCy$.

Die Literatur und Geschichte s. (IV, 300 bis 301).

Berlinerblausäure, zootische Säure, Hydrocyan, Hydrocyansäure, Cyanwasserstoffsäure, Acide prussique, Acide hydrocyanique, Acide cyanhydrique, Acidum borussicum.

Die Kerne der bittern Mandeln, Pfirsiche, Apricosen, Pflaumen, Kirschen und Quitten, — die Blüthen von Pfirsich, Schlehdorn und Vogelbeerenbaum, — die Blätter von Pfirsich, Kirschlorbeer und Traubenkirschen, — die jungen Zweige von Pfirsich, — die Stammrinde von Traubenkirsche und Vogelbeerbaum, so wie die Wurzel des letzteren Baumes, liefern, mit kaltem Wasser übergossen, und nach einiger Zeit destillirt, Blausäure neben einem flüchtigen Oel (dem Bittermandelöl). Bohm (*Scher. J.* 10, 126); Schrader (*A. Gehl.* 1, 392; auch *Gilb.* 13, 503); Bucholz (*A. Gehl.* 1, 83); Vauquelin (*Ann. Chim.* 45, 206; auch *A. Gehl.* 1, 78; auch *Crell Ann.* 1803, 59); Bergemann (*Schw.* 4, 346); Stockmann (*N. Tr.* 14, 1, 240; Quittenkern); Grassmann (*Repert.* 27, 238; Vogelbeere). — Auch der Wurzelsaft von *Iatropha Manihot* liefert bei der Destillation Blausäure. O. Henry u. Boutron-Charlard. — Aber blofs die feuchteren dieser Pflanzentheile halten die Blausäure, oder einen Theil derselben, bereits gebildet; die meiste entsteht erst bei ihrem Uebergiefsen mit kaltem Wasser, wobei das in ihnen enthaltene Amygdalin durch das zugleich vorhandene und als Ferment wirkende Emulsin in Krümelzucker, Bittermandelöl und Blausäure zerfällt, welche letztere 2 Stoffe dann bei der Destillation übergehen. Robiquet, Liebig, Wöhler.

Bildung 1. Mehrere Bildungsweisen finden sich bei denen des Cyans. — 2. Bei verschiedenen Zersetzungen des Cyans und seiner übrigen Verbindungen. — 3. Bei der Zersetzung der knallsauren Verbindungen. — 4. Bei der des ameisensauren Ammoniaks (IV, 233). — 5. Bei der des Amygdalins.

Darstellung. A. *Im wässrigen Zustande.* — *a. Aus Blutlaugensalz, oder gewässertem Einfachcyaneisenkalium.* Dieses Salz, welches sich als 2KCy,FeCy,3HO betrachten lässt, wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser bis über 100° auf die Weise zersetzt, dass die Hälfte des Cyans in Gestalt von Blausäure übergeht, während ein gelbweifses Pulver, KCy,2FeCy, niederfällt, und die rückständige Flüssigkeit schwefelsaures Kali enthält. Das beste Verhältnifs ist 2 At. Blutlaugensalz auf 6 At. Schwefelsäure, daher 2 . 211,4 Th. (= 422,8 Th.) Blutlaugensalz auf 6 . 49 Th. (= 294 Th.) Vitriolöl (mit einer beliebigen Menge Wasser verdünnt), also fast genau 10 Th. Blutlaugensalz auf 7 Th. Vitriolöl. $2(2KCy,FeCy,3HO) + 6SO^3 = 3HCy + KCy,2FeCy + 3(KO,2SO^3) + 3HO$. Everitt (*Phil. Mag. J.* 6, 97). — Nach dieser Berechnung liefern 422,4 Th. Blutlaugensalz 3 . 27 (= 81) Th. Blausäure (im trocknen Zustande), oder 100 Th. Blutlaugensalz 19,16 Blausäure. Geiger erhielt durch den Versuch 17,07 und Wackenroder

17,58. — Eine gröfsere Menge von Schwefelsäure wirkt auf das niederfallende KCy,2FeCy nicht weiter zersetzend, und kann daher keine reichlichere Entwicklung von Blausäure bewirken; im Gegentheil zersetzt sie, da sie nicht weiter von Kali aufgenommen werden kann, einen Theil der freigewordenen Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure, so dass dann eine geringere Menge von Blausäure, mit Ameisensäure verunreinigt, übergeht. Eher ist es gestattet, die Schwefelsäure auf die Hälfte zu vermindern (auf 10 Th. Blutlaugensalz 3,5 Th. Vitriolöl), so dass statt des zweifach schwefelsauren Kalis einfach schwefelsaures gebildet wird; da dieses jedoch schwer löslich ist, und sich daher bei der Destillation krystallisch niedersetzt, so vermehrt es das durch das weifse Krystallpulver veranlafste stofsweise Kochen, wodurch häufig Tropfen des Gemisches in die Höhe geschleudert werden, die sich dem Destillat beimischen. Daher ist es auch gut, in das Gemisch einige Schnitzel von Platinblech zu werfen (I, 246, 4).

Bei der Destillation geht die meiste Blausäure gleich anfangs, etwas über 100° über, worauf bei weiterem Erhitzen des Rückstands das Wasser folgt, nur noch wenig Blausäure haltend. Es ist daher sehr gute Abkühlung nöthig, wenn die zuerst sich entwickelnde Blausäure, da ihr Siedpunct schon bei 27° liegt, nicht gröfstentheils als Dampf mit der Luft des Apparats entweichen soll. Wasser in der Vorlage wirkt ebenfalls diesem Verlust entgegen. — Das Einkochen des Rückstands bis zur Trockne ist nicht nothwendig, sondern es reicht hin, je nach der Wassermenge, $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Flüssigkeit abzudestilliren.

Als Schwefelsäure dient englisches Vitriolöl, frei von Salpetersäure. — Das Blutlaugensalz, statt mit Schwefelsäure, mit Phosphorsäure zu destilliren, hat keinen Vorzug; im Gegentheil ist bei der bald verdünnteren, bald concentrirteren Phosphorsäure die richtige Menge nicht so leicht und sicher zu bestimmen, wie bei dem Vitriolöl.

Es ist unnöthig, das Blutlaugensalz vor dem Zufügen der verdünnten Schwefelsäure in heifsem Wasser zu lösen, da es sich schon in ersterer bei der Destillation ohne Schwierigkeit löst.

Der Destillationsapparat muss so eingerichtet sein, dass vom Gemisch nichts überspritzen kann, dass er wenig Luft hält, da diese bei ihrem Entweichen immer Blausäuredampf mit sich nimmt, und dass er eine möglichst vollständige Abkühlung gestattet.

Sollte sich durch Spritzen schwefelsaures Kali und Berlinerblau dem Destillate beigemischt haben, so rectificirt man es behutsam und bei guter Abkühlung über etwas Bittererde, kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt. Aber hierbei geht Blausäure verloren, und die rectificirte Säure ist zur Selbstentmischung viel geneigter. KEMMERICH (*Br. Arch.* 12, 92); DUFLOS (*Kastn. Arch.* 14, 114).

Folgendes Verfahren habe ich sehr bewährt gefunden: Man bringt 10 Th. grob verkleinertes Blutlaugensalz mit einem abgekühlten Gemisch von 6 Th. Vitriolöl und 30 bis 40 Th. Wasser und mit einigen Platinschnitzeln in einen Kolben, befestigt auf diesen die gebogene Röhre b (*Appar.* 51), deren nicht ganz senkrecht stehender kurzer Schenkel in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen ist, wodurch alle Verunreinigung des Destillats mit dem in die Höhe spritzenden Inhalt des Kolbens verhindert wird, und deren langsam absteigender 3 Fufs langer Schenkel mit einem langen schmalen Papierstreifen umhüllt ist, den man mittelst der Träufelflasche (*Appar.* 36) beständig nass erhält. Das Ende dieses langen Schenkels ist mittelst eines Pfropfes in den Hals einer tubulirten Vorlage c (*Appar.* 51) befestigt, welche, wenn man sehr starke Blausäure erhalten will, leer und mit Eis umgeben, im entgegengesetzten Fall aber mit etwas Wasser versehen und mit Eis oder kaltem Wasser umgeben ist. In beiden Fällen führt eine Weltersche Sicherheitsröhre im Tubus der Vorlage die entweichende Luft in eine wasserhaltende enghalsige Flasche, in welcher der Rest der Blausäure zurückgehalten wird. Man destillirt, bis der Rückstand etwa noch $^1/_4$ beträgt, und erhält so die Blausäure, selbst im Sommer, fast ohne allen Verlust.

Andere Vorschriften sind folgende:

10 Th. Blutlaugensalz, 3,75 Vitriolöl und 40 Wasser; destillirt, bis 10 Th. Destillat erhalten sind. SCHEELE. Dieses Destillat würde, falls keine Blausäure verloren geht, nach der Berechnung 19,16 Proc. wasserfreie Blausäure halten.

10 Th. Blutlaugensalz, 5 Vitriolöl und 10 Wasser. ITTNER. Dieselbe Stärke, falls fast bis zur Trockne destillirt wird.

10 Th. Blutlaugensalz, in 40 warmem Wasser gelöst, dazu 8,9 Vitriolöl [zu viel] mit 19 Wasser gemischt; in der Vorlage 20 Wasser; destillirt, bis die Flüssigkeit in der Vorlage 60 beträgt. GIESE (*Scher. Ann.* 2, 337). Würde 3,27 Proc. Blausäure halten.

10 Th. Blutlaugensalz in 40 Th. heifsem Wasser gelöst, mit einem Gemisch von 6 Th. Vitriolöl und 6 Th. Wasser im Chlorcalciumbade aus einer Retorte, deren Hals etwas aufwärts steigt, und die mit LIEBIG's Kühlröhre (I, 256) verbunden ist; diese reicht bis auf den Boden eines hohen Cylinders mit engem Halse, der 50 Th. kaltes Wasser hält. Destillirt, bis diese 50 Th. Wasser auf 95 Th. zugenommen haben. GEIGER u. HESS (*Ann. Pharm.* 3, 318). [Diese Säure hält nach der Berechnung 2,06 Proc. wasserfreie Blausäure.]

10 Th. gepulvertes Blutlaugensalz, 12 Vitriolöl [zu viel] mit 20 Wasser gemischt; in der Vorlage 72 Wasser; 16 Th. überdestillirt, so dass das Ganze 88 beträgt; Retorte mit schräg aufsteigendem Halse, der mit einer, bald nach unten gebogenen langen Röhre, die man abkühlt, verbunden ist u. s. w. Das Destillat hält Spuren von Ameisensäure und Schwefelsäure. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 29, 35). — Nach der Rechnung sollte dieses Destillat 2,17 Proc. trockne Blausäure halten.

10 Th. Blutlaugensalz, 5 Vitriolöl und 125 Wasser; in der Vorlage noch 31 Wasser; ähnlicher Apparat, wie bei WACKENRODER; die Retorte im Chlorcalciumbade auf 125° erhitzt; das Destillat noch mit so viel Wasser gemischt, dass das Ganze 114 Th. beträgt. Hierzu noch 3 Tropfen Vitriolöl, um die Blausäure haltbarer zu machen. THAULOW (*J. pr. Chem.* 31, 252). — Der Vitriolölzusatz ist für viele Zwecke hinderlich. Die Säure hält nach THAULOW 1,5, nach der Rechnung 1,68 Proc. trockne Blausäure.

Vgl. GÖBEL (*N. Tr.* 5, 2, 22). — SCHRADER (*Berl. Jahrb.* 22, 83; 27, 2, 73; *Br. Arch.* 2, 59). — TROMMSDORFF (*Taschenb.* 1822, 209). — GRISCHOW (*Schw.* 33, 325). — STRATHING (*Repert.* 25, 159). — NEUHAUS (*Br. Arch.* 7, 71). — DUFLOS (*Kastn. Arch.* 14, 114; *Br. Arch.* 29, 65). — BRANDES (*Br. Arch.* 2, 74 u. 261). — TROMMSDORFF, Sohn (*N. Br. Arch.* 11, 216).

b. Aus Cyankalium. — Diese Verbindung eignet sich in so fern besser zur Blausäurebereitung, als sie schon bei Mittelwärme durch eine Säure in Kalisalz und Blausäure zersetzt wird, lässt sich aber nicht so bequem in einem gleichförmig reinen Zustande darstellen, dass sich die Menge der daraus zu erhaltenden Blausäure genau bestimmen lässt, was doch für die Darstellung der medicinischen Blausäure von Wichtigkeit ist.

1. Durch Glühen des gut entwässerten Blutlaugensalzes in einer eisernen Flasche oder in einem bedeckten eisernen oder irdenen Tiegel erhält man ein Gemenge von Cyankalium und Kohleneisen. ROBIQUET (*J. Pharm.* 17, 653) destillirt die filtrirte wässrige Lösung dieger Masse mit Schwefelsäure. GAUTIER (*J. Pharm.* 13, 17) bringt das ganze schwarze Gemenge, grob gepulvert, in eine Retorte, durch deren Tubus mittelst einer S-Röhre Wasser und Salzsäure [besser verdünnte Schwefelsäure] eingegossen wird. Da sich die Blausäure schon bei sehr geringem Erwärmen reichlich entwickelt, so hat man sehr langsam zu erhitzen und sehr gut abzukühlen. vgl. BOUDET (*J. Pharm.* 20, 531).

2. Man bringt die Lösung von 1 Th. des durch Schmelzen von

Cyaneisenkalium mit kohlensaurem Kali bereiteten Cyankaliums in 2Th. Wasser in einen Destillirapparat, fügt das erkaltete Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser in kleinen Antheilen hinzu, unter jedesmaligem Abwarten des Aufbrausens, worauf die Destillation bei gelinder Wärme erfolgt. LIEBIG. Da dieses Cyankalium auf 5 At. Cyankalium 1 At. cyansaures Kali enthält, und die daraus freigemachte Cyansäure bald in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, so bewirkt die Schwefelsäure Aufbrausen von Kohlensäure, und der Rückstand der Destillation besteht aus schwefelsaurem Kali und Ammoniak. Während 2 At. Blutlaugensalz, direct mit Schwefelsäure destillirt, blofs 3 At. Blausäure liefern, geben sie, wenn man sie zuvor in dieses Cyankalium verwandelt, 5 At. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 41, 288). — Ein Theil der Blausäure geht durch die sich entwickelnde Kohlensäure als Dampf verloren. Auch frägt es sich, ob diese Säure haltbar ist, da in ihr durch eine kleine Menge mit übergeführter Cyansäure kohlensaures Ammoniak entstehen kann.

3. Man fügt zu der Lösung von 9 Th. Tartersäure in 60 Th. Wasser, die sich in einer gut verschlossenen, fast ganz damit gefüllten Flasche befindet, 4 Th. reines Cyankalium, schüttelt sie unter öfterem Eintauchen in kaltes Wasser, stellt sie 12 Stunden lang in die Kälte, und giefst die wässrige Blausäure, welche nur sehr wenig Weinstein beigemischt hält, vom krystallisirten Weinstein ab. TH. CLARKE (*London med. surg. J.* 6, 524; auch *J. Chim. méd.* 7, 544). — Diese Säure hält nach der Berechnung 3,6 Proc. trockne Blausäure.

c. Aus Cyanquecksilber. — 1. Man schüttelt Cyanquecksilber mit Eisenfeile, Schwefelsäure und Wasser so lange in einer verschlossenen Flasche, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Quecksilber schmeckt [bis eine Probe derselben sich nicht mehr mit Hydrothion bräunt], giefst sie vom Eisen und Quecksilber in eine Retorte ab, und destillirt. SCHEELE. — Hierbei geht der Sauerstoff des Wassers an das Eisen, zur Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul, der Wasserstoff an das Cyan, zur Bildung von Blausäure, und das Quecksilber scheidet sich metallisch ab. $HgCy + Fe + HO + SO^3 = FeO,SO^3 + HCy + Hg$. Hiernach brauchen 126 Th. Cyanquecksilber neben einer gröfseren Menge von Wasser, 49 Th. oder ein wenig mehr Vitriolöl und wenigstens 28 Th. Eisenfeile, deren Ueberschuss jedoch die Zersetzung beschleunigt. Diese Methode ist bei genauer Abwägung des Cyanquecksilbers sehr geeignet, eine Blausäure von bestimmter Stärke zu liefern. Die Destillation erfolgt schon bei gelindem Erwärmen. GM. vgl. DUFLOS (*Kastn. Arch.* 14, 113).

2. Man destillirt 126 Th. Cyanquecksilber mit 179 Th. Salzsäure von 1,10 spec. Gew. und einer beliebigen Menge Wasser. — $HgCy + HCl = HgCl + HCy$. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, weil er theils übergehen, theils auch Blausäure zersetzen kann; lieber etwas zu wenig Salzsäure.

3. Man zersetzt eine wässrige Lösung des Cyanquecksilbers durch Hindurchleiten von Hydrothiongas, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, und filtrirt vom Schwefelquecksilber ab. PROUST, VAUQUELIN. — $HgCy + HS = HgS + HCy$. — VAUQUELIN, welcher die Lösung von 1 Th. Cyanquecksilber in 8 Th. Wasser anwendet, befreit das Filtrat durch Schütteln mit kohlensaurem Bleioxyd, bis sich neue Mengen desselben nicht mehr bräunen, vom übrigen Hydrothion, und filtrirt abermals. Wenn auch diese Filtrationen in einem gut bedeckten Trichter vorgenommen werden, so geht doch hierbei viel Blausäure durch Verdunsten verloren, und es lässt sich auf diese Weise keine Säure von bestimmter Stärke erhalten; ohnehin pflegt die so bereitete Säure mit etwas Schwefelblausäure und Blei-

oxyd verunreinigt zu sein. — vgl. SCHRADER (*Berl. Jahrb.* 22, 97; *Br. Arch.* 2, 59).

d. Aus Cyansilber. — Man wäscht und trocknet das aus salpetersaurem Silberoxyd durch Blausäure gefällte Cyansilber, schüttelt hiervon 200 Th. mit 240 Th. Salzsäure von 1,129 spec. Gew., und giefst nach vollständiger Zersetzung die Blausäure vom Chlorsilber ab. EVERITT (*Phil. Mag. J.* 6, 100). — Diese Blausäure kann etwas Salzsäure halten, hat aber den Vorzug einer bestimmten Stärke.

e. Aus Cyanblei. — Man zersetzt das aus Bleizucker durch Blausäure gefällte Cyanblei durch eine angemessene Menge verdünnter Schwefelsäure. THOMSON. Da jedoch das Cyanblei schwierig zu trocknen ist, so lässt sich die Menge der Schwefelsäure nicht wohl bestimmen; bei zu wenig bleibt Blei gelöst. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 1, 121).

f. Um eine Blausäure von ganz bestimmter Stärke zu erhalten, mischt man abgewogene Mengen von trockner Blausäure und von Wasser.

B. *Darstellung der trocknen Blausäure.* Diese ist bei der grofsen Flüchtigkeit und Giftigkeit der Blausäure sehr gefährlich, und darf blofs im Winter unter Anwendung von Kältemischungen vorgenommen werden.

a. Man bereitet eine concentrirte wässrige Blausäure auf irgend eine der oben aufgezählten Weisen, und entzieht ihr dann durch Chlorcalcium das Wasser. — TRAUTWEIN (*Repert.* 11, 13) destillirt 15 Th. Blutlaugensalz mit 9 Th. Vitriolöl und 9 Th. Wasser, bis in die mit Eis oder Eis und Kochsalz umgebene Vorlage 4 bis 5 Th. concentrirte Säure übergegangen sind, und bringt zu dieser, die in einer gut verschliefsbaren starken Flasche durch eine Kältemischung kalt erhalten wird, unter Schütteln gepulvertes Chlorcalcium nach und nach in kleinen Antheilen, damit keine zu starke Wärmeentwicklung eintritt. Es bilden sich hierauf in der Ruhe 2 Schichten, unten wässriges Chlorcalcium, oben Blausäure, von einem Theil des Wassers befreit. Man giefst diese in eine andere Flasche ab, und behandelt sie wieder mit Chlorcalcium, und fährt so fort, bis frische Mengen von Chlorcalcium mit der Säure nicht mehr klebrig werden und zusammenballen, sondern pulverig bleiben. So erhält TRAUTWEIN 2 bis $2^1/_2$ Th. wasserfreie Blausäure. — [Da bei dem jedesmaligen Abgiefsen der Blausäure von der Chlorcalciumlösung viel Blausäure verloren geht, und auch der sich dabei entwickelnde Dampf Vergiftung bewirken kann, so lasse man die Blausäure in der ersten Flasche und ziehe die Chlorcalciumlösung mittelst eines Hebers heraus. Dieser wird mit gesättigter Chlorcalciumlösung gefüllt, am längeren Ende mit dem Finger zugehalten, und erst geöffnet, wenn das kürzere Ende sich an der tiefsten Stelle der etwas geneigten Flasche befindet. So wie alle Chlorcalciumlösung abgelaufen ist, verschliefst man den Heber wieder mit dem Finger und zieht ihn heraus. Hierauf wieder frisches Chlorcalcium hinein u. s. w. Erst wenn frisches Chlorcalcium nur noch klebrig wird, giefse man die Blausäure davon ab, in eine gut erkältete, gepulvertes Chlorcalcium haltende, und endlich in eine reine Flasche. GM.]

b. Man entwickelt aus einem Gemisch den Dampf von concentrirter Blausäure und leitet ihn sogleich durch Chlorcalcium, welches das Wasser zurückhält.

1. Man destillirt die filtrirte concentrirte Lösung des beim Glühen von Blutlaugensalz bleibenden schwarzen Gemenges von Cyankalium und Kohlenstoffeisen (IV, 312), und leitet den Dampf durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre in die erkältete Vorlage. ROBIQUET (*J. Pharm.* 17, 653).

2. Man bringt das eben genannte schwarze Gemenge in eine tubulirte Retorte, befeuchtet es mit Wasser, giefst durch den Tubus mittelst einer S-Röhre Salzsäure hinzu, und leitet die sich bei gelindem Erwärmen entwickelnde Blausäure (nach GAY-LUSSAC's Vorgang) durch ein Rohr, welches im vorderen Theile verkleinerten Marmor hält (zum Zurückhalten der Salzsäure), und im hinteren Theile Chlorcalcium (zum Zurückhalten des Wassers), und welches mittelst eines engen Knierohrs in eine mit Eis umgebene Flasche leitet. GAUTIER (*J. Pharm.* 13, 17).

3. Man schmelzt ein Gemenge von 8 Th. trocknem Blutlaugensalz, 3 Th. geglühtem Weinstein und 1 Th. Kohle im bedeckten Tiegel zusammen, löst es in einem zu verschliefsenden Gefäfse in der 6fachen Wassermenge, und giefst die klare Lösung vom niedergefallenen Eisen und Kohle in eine tubulirte Retorte ab, welche mit einem anfangs horizontalen, dann nach unten gekrümmten Glasrohr verbunden ist. Dieses leitet in eine U-Röhre, welche sich in einem mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder befindet, und mit Chlorcalcium, jedoch zunächst dem Orte, wo die Dämpfe eintreten, mit kleinen Stücken des obigen geschmolzenen Gemenges gefüllt ist. Das andere Ende der U-Röhre ist durch eine Schenkelröhre mit dem Glase verbunden, welches als Vorlage dient und mit Eis oder besser mit einer Kältemischung umgeben ist. Hierauf giefst man durch eine im Tubulus der Retorte angebrachte Trichterröhre in kleinen Antheilen das erkaltete Gemisch von 1 Th. Vitriolöl (das geschmolzene Gemisch, dessen Lösung sich in der Retorte befindet, = 2 gesetzt) und 1 Th. Wasser. Das Gemisch kommt von selbst in starkes Sieden, daher die Schwefelsäure nur langsam zuzufügen ist, und es geht von selbst die meiste Blausäure über. Zuletzt, wenn nach dem Zufügen aller Schwefelsäure das Sieden aufgehört hat, erhitzt man die Retorte bis zu gelindem Sieden des Inhalts, und bringt in den Cylinder, welcher die Chlorcalciumröhre umgibt, statt des kalten Wassers, Wasser von 30 bis 35°, um die hier verdichtete Blausäure zu verflüchtigen und in die Vorlage überzuführen. WÖHLER (*Berzelius Lehrb.* 1, 816). — Das Gemenge von 8 Th. Blutlaugensalz, 3 Th. verkohltem Weinstein und 1 Th. Kohle erscheint nach dem Glühen nicht geschmolzen, sondern als grobes Pulver. Der Theil desselben, welcher in den ersten Schenkel der U-Röhre gebracht ist, verwandelt sich durch die ersten Mengen des übergehenden Wassers in einen Schlamm, welcher die U-Röhre verstopft, und dadurch bewirkt, dass die Flüssigkeit aus der Retorte durch die Eingiefsröhre ausgetrieben wird. Wenn ferner die U-Röhre auch blofs Chlorcalciumstücke enthält, so bewirkt die grofse Menge des übergehenden Wassers so schnell die Schmelzung des Chlorcalciums, dass man die Arbeit unterbrechen muss, wenn nur ein kleiner Theil der Blausäure übergegangen ist. Jedenfalls wäre daher eine viel kleinere Menge von Wasser, als 6 Th., zur Lösung der geglühten Masse zu empfehlen. Immerhin möchte die TRAUTWEIN'sche Entwässerungsweise den Vorzug verdienen, wenn es auch geeigneter sein möchte,

die wasserhaltige Blausäure, statt aus Blutlaugensalz, aus dem Gemenge WÖHLER's darzustellen. GM.

4. Man erhitzt Cyanquecksilber mit wässriger Salzsäure gelinde in einer Retorte, deren Hals mit einer 0,6 Meter langen und 0,01 Meter weiten Röhre verbunden ist. Diese hält im ersten Drittel Marmorstücke, in den folgenden 2 Dritteln kleine Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium. Die Röhre leitet in eine mit Eis oder Kältemischung umgebene Vorlage. Die sich im Marmor und Chlorcalcium verdichtende Säure wird durch gelindes Erwärmen der Röhre von der Retorte her bis gegen das Ende allmälig in die Vorlage getrieben. GAY-LUSSAC. — Aehnlich verfuhr ITTNER, nur dass er den Dampf der Blausäure über Quecksilber auffing. — Bei überschüssiger Salzsäure wird ein Theil der sich entwickelnden Blausäure in Ammoniak (und Ameisensäure) verwandelt, daher im Rückstande neben dem Aetzsublimat auch Salmiak bleibt. VAUQUELIN. — Man darf daher nur eine zur Zersetzung gerade hinreichende Menge von Salzsäure anwenden. PELOUZE. — 126 Th. Cyanquecksilber brauchen zur Zersetzung 179 Th. Salzsäure von 1,10 spec. Gew. oder 126 Th. von 1,16, oder 94 Th. von 1,19 spec. Gewicht. — Indem P. v. SCHULZ (*Scher. Ann.* 6, 310) die aus 6 Unzen Cyanquecksilber und 4 Unzen Salzsäure entwickelte Blausäure in einer zweiten, mit einem Gemenge von Chlorcalcium und kohlensaurem Kalk gefüllten und erkälteten tubulirten Retorte verdichtete, und dann diese, nach Verschliefsung ihres Tubus, in Wasser von 37,5° senkte, so ging zuerst 1 Drachme einer wasserhellen Blausäure über, welche bei — 37,5° nicht gefror (GAY-LUSSAC's Säure gefriert bei — 15°), und sich zwar bei — 25° eine Woche lang hielt, aber bei — 10° sich bald, ohne Gewichtsverlust, in eine trockne schwarze Materie verwandelte. [Hielt sie etwa viel Ammoniak?]

c. Man entwickelt die Blausäure sogleich im wasserfreien Zustande. — VAUQUELIN leitet trocknes Hydrothiongas in einem langsamen Strome durch eine mit gepulvertem trocknen Cyanquecksilber gefüllte Röhre, deren letzter Theil kohlensaures Bleioxyd hält, und die mit einer durch Eis und Salz erkälteten Vorlage verbunden ist, und unterbricht den Procefs, sobald sich das kohlensaure Bleioxyd zu schwärzen beginnt, also Hydrothion übergehen will.

Prüfung der Blausäure, besonders der wässrigen.

Sie muss wasserhell sein, Lackmus nicht röthen, oder nur schwach und dann nur vorübergehend, und bei 100° ohne Rückstand verdampfen.

Stärke. 1. Bestimmung des spec. Gewichts. Gewährt keine scharfe Bestimmung. URE (*Schw* 36, 282). — 2. Man trägt in eine abgewogene Menge der wässrigen Blausäure von einer abgewogenen Menge feingepulverten Quecksilberoxyds so lange kleine Antheile unter Schütteln ein, bis sich der letzte nicht mehr ganz löst, und bis der Blausäuregeruch verschwunden ist. Zieht man das Gewicht des noch übrigen Quecksilberoxyds vom Ganzen ab, so erhält man das des gelösten; und da 108 Th. Quecksilberoxyd 27 Th. Blausäure zur Lösung nöthig haben, so zeigen 4 Th. gelöstes Quecksilberoxyd 1 Th. trockne Blausäure in der untersuchten Flüssigkeit an. URE (*Quart. J. of Sc.* 13, 321; auch *Schw.* 36, 282). Da das gebildete Cyanquecksilber noch mehr Quecksilberoxyd aufzunehmen vermag, unter Bildung von HgO, HgCy, selbst bei Mittelwärme, so gibt diese Methode den Blausäuregehalt leicht zu grofs an, besonders, wenn man nicht die Flüssigkeit kühl erhält, und wenn man nicht mit dem Zusetzen des Oxyds aufhört, sobald der Blausäuregeruch verschwunden ist. Aufserdem muss man sich vorher überzeugen, dass die zu untersuchende Blausäure frei von Salzsäure ist, welche ebenfalls Oxyd lösen würde. In diesem Falle sättigt GEOGHEGAN zuerst die vorhandene Salzsäure durch kohlensauren Kalk, und fügt dann erst Quecksilberoxyd hinzu. — Bei

Kirschlorbeerwasser, Bittermandelwasser u. s. w. eignet sich diese Methode nicht, weil diese Wässer eine Pflanzensäure, wohl Benzoesäure beigemischt halten, welche ebenfalls Quecksilberoxyd löst. DUFLOS (*Kastn. Arch.* 14, 88). — 3. Man tröpfelt zu der Blausäure so lange salpetersaures Silberoxyd, mit wenig Ammoniak versetzt (so dass die Flüssigkeit nach der Fällung eher etwas sauer, als alkalisch reagirt), als ein Niederschlag von Cyansilber entsteht, sammelt dieses auf einem kleinen bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, und wägt dieses nach dem Waschen und Trocknen bei 100°. 134 Th. Cyansilber zeigen 27 Th. trockne Blausäure an. — Man kann auch die Blausäure mit einem Gemisch von salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak fällen, und dann behutsam so lange Salpetersäure zusetzen, bis die Flüssigkeit sehr schwach sauer reagirt. DUFLOS. Sicherste Methode. — 4. Man fügt zur Blausäure salpetersaures Quecksilberoxydul und bestimmt die Menge des gefällten metallischen Quecksilbers. Da hierbei folgende Zersetzung eintritt: $HCy + Hg^2O = HgCy + HO + Hg$, so zeigen 100 Th. (1 At.) Quecksilber 27 Th. (1 At.) Blausäure an. Diese Bestimmungsweise ist nach JAHN (*Ann. Pharm.* 21, 154) weniger genau, und gibt zu wenig Blausäure an, weil die freigewordene Salpetersäure wieder vom gefällten Quecksilber unter Blasenwerfen auflöst [und weil die Quecksilberlösung auch salpetersaures Quecksilberoxyd enthalten kann]. — 5. Man versetzt die Blausäure erst mit Kali, dann mit einem Eisenoxydoxydulsalze, dann mit überschüssiger Salzsäure, und bestimmt das Gewicht des erzeugten Berlinerblaues wie beim Cyansilber, nur dass man Filter, und Filter mit Berlinerblau blofs bei 30 bis 40° trocknet. Dann zeigen 610 Th. Berlinerblau (als $Fe^7Cy^9,20HO$ betrachtet) 243 Th. Blausäure an = 100 : 40. (Nach ITTNER zeigen 100 Berlinerblau 48 Blausäure an.) Doch ist die Bestimmung unsicher, da das Berlinerblau wechselnde Mengen von Cyaneisenkalium und Wasser enthält.

Verunreinigung mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Tartersäure und andern stärkeren Säuren. — 1. Lackmustinctur wird stark dadurch geröthet, und behält die Röthung bei tagelangem Aussetzen an die Luft. — 2. Blausäure, mit einer stärkeren Säure verunreinigt, fällt aus der farblosen Lösung von Cyanquecksilber-Iodkalium rothes Iodquecksilber. Doch darf bei dieser Prüfung die Blausäure keinen Weingeist halten, weil dieser das Iodquecksilber gelöst behält. GEOGHEGAN (*Phil. Mag. J.* 7, 400; auch *J. pr. Chem.* 7, 99).

Verunreinigung mit Schwefelsäure. Trübung des Chlorbaryums.

Mit Salzsäure. Da das aus salpetersaurem Silberoxyd durch Blausäure gefällte Cyansilber dem durch Salzsäure erhaltenen Chlorsilber sehr ähnlich ist, so sind aufser den obigen andere Unterscheidungsmittel nöthig: 1. Die Säure, mit Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbade verdunstet, lässt, während das blausaure Ammoniak fortgeht, den Salmiak zurück. — 2. Dampft man die Lösung von etwas Borax in der Blausäure bis zur völligen Trockne ab, so fällt der wieder in Wasser gelöste Rückstand die Silberlösung, falls Salzsäure vorhanden war. WACKENRODER. — 3. Der durch überschüssiges salpetersaures Silberoxyd erhaltene Niederschlag löst sich, wenn er neben dem Cyansilber Chlorsilber hält, nicht völlig in warmer concentrirter Salpetersäure. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 18, 70).

Mit Hydrothion. Braune Fällung der Lösung von Cyanquecksilber.

Mit Ammoniak. Eine solche Säure bräunt sich schnell; sie entwickelt mit concentrirtem Kali in der Kälte Ammoniak, durch den Nebel mit Salzsäure erkennbar; sie lässt, mit wenig 2fach schwefelsaurem Kali verdunstet, einen Ammoniak haltenden Rückstand.

Mit Bleioxyd. Bei der VAUQUELIN'schen Blausäure. Fällung durch Hydrothion und durch Schwefelsäure, besonders nach dem Abdampfen und Wiederauflösen in wenig sehr verdünnter Salpetersäure.

Mit Cyanquecksilber. Wenn bei VAUQUELIN's Methode nicht lange genug Hydrothion durchgeleitet wurde. Hydrothion gibt einen schwarzen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen in einer Glasröhre als Zinnober sublimiren lässt.

Mit Ameisensäure. Wenn die Blausäure durch Destillation eines Cyanmetalls mit einem Ueberschuss von Schwefel- oder Salz-Säure bereitet wurde. Die Flüssigkeit röthet Lackmus, ohne Schwefelsäure oder Salzsäure zu enthalten. Löst man in ihr Quecksilberoxyd und erwärmt, so erfolgt durch Reduction des Quecksilbers graue Trübung und Niederschlag von Quecksilberkugeln. WACKENRODER. — Verdunstet man gelinde den gröfsten Theil der Flüssigkeit, so reducirt der Rückstand Quecksilberoxyd unter Brausen. GEIGER. — 200 Th. gefälltes Quecksilber zeigen 46 Th. Ameisensäure an. — Durch Digestion einer solchen Blausäure mit kohlensaurem Bleioxyd und Abdampfen des Filtrats erhält man Nadeln von ameisensaurem Bleioxyd.

Mit Schwefelblausäure. Bei der VAUQUELIN'schen Blausäure. Einige Tropfen eines verdünnten Eisenoxydsalzes bewirken gelbrothe Färbung.

Wenn die Blausäure nach dem Abdampfen im Wasserbade einen Rückstand lässt, so kann dieser sein: Phosphorsäure, Schwefelsäure, schwefelsaures Kali, Berlinerblau, Tartersäure, Weinstein, Bleioxyd, Cyanquecksilber.

Eigenschaften der wasserfreien Blausäure. Wasserhell, dünnflüssig. Gefriert bei — 15° zu einer faserigen Krystallmasse. GAY-LUSSAC. Spec. Gew. der nach (B, b, 4. IV, 316) erhaltenen 0,70583 bei 7° und 0,6969 bei 18°, GAY-LUSSAC; der nach (B, a, IV, 314) erhaltenen 0,705 bis 0,710 bei 6°, TRAUTWEIN; der aus Cyanquecksilber durch Hydrothion erhaltenen (B, c, IV, 316) 0,706 bei 2,8°, COOPER. Lichtbrechende Kraft 1,275. COOPER (*Phil. Mag. J.* 14, 186). — Siedet bei 26,5°, GAY-LUSSAC, bei 27,5 bis 29°, TRAUTWEIN. — Spannung bei + 10° = 0,38 M. Die Blausäure in einer gegebenen Menge Luft bei + 20° verdunstend, verfünffacht deren Volum. Ein Tropfen Blausäure, an einer Glasröhre oder auf Papier an der Luft verdunstend, erzeugt eine Kälte, durch welche der zurückbleibende Theil gefriert. Spec. Gewicht des Dampfes = 0,9476. GAY-LUSSAC. Lichtbrechende Kraft des Dampfes (I, 90). Die schwache [ziemlich starke] Röthung des Lackmus, welche diese Säure bewirkt, verschwindet bei deren Verdunsten an der Luft. GAY-LUSSAC.

Die Blausäure besitzt einen sehr starken bittermandelartigen Geruch, schmeckt anfangs frisch, dann bitter und reizend, erregt beim Einathmen des Dampfes Husten, Schwindel und Kopfweh, und bewirkt von allen narkotischen Giften am schnellsten den Tod, wozu um so kleinere Mengen von wirklicher Säure hinreichen, je weniger dieselbe mit Wasser verdünnt ist. Da eine Spur Blausäure die Oxydation des Zuckers (allerdings nicht die des Albumins und Fibrins) durch Iodsäure hemmt (IV, 111), so beruht die giftige Wirkung der Blausäure vielleicht darauf, dass sie auch die Oxydation verschiedener im Blute enthaltener Stoffe durch den Athmungsprocefs hindert; Cyaneisenkalium, welches die Wirkung der Iodsäure nicht hemmt, wirkt daher auch nicht giftig. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 40).

Die Säure fällt salpetersaures Silberoxyd weifs, käsig; mit Kali, dann mit einem Eisenoxydoxydulsalz, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt, liefert sie Berlinerblau.

		Nach GAY-LUSSAC	THOMSON *Ann. Chim. Phys.* 8, 434	PORRET *Schw.* 17, 300
2 C	12	44,45	42,51	34,8
N	14	51,85	46,37	40,7
H	1	3,70	11,12	24,5
C^2NH	27	100,00	100,00	100,0

	Maafs	Dichte	Oder:	Maafs	Dichte
Kohlenstoffdampf	2	0,8320	Cyangas	1	1,8026
Stickgas	1	0,9706			
Wasserstoffgas	1	0,0693	Wasserstoffgas	1	0,0693
Blausäuredampf	2	1,8719	Blausäuredampf	2	1,8719
	1	0,9359		1	0,9359

Zersetzungen. 1. Blausäuredampf, durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zerfällt einem Theile nach in Cyangas, Wasserstoffgas und wenig Stickgas [und Kohle?]. GAY-LUSSAC. — 2. Der mit Wasserstoffgas gemengte Blausäuredampf wird durch fortgesetztes Durchschlagen elektrischer Funken nur unvollständig zersetzt, indem das Gasgemenge unter Absatz von wenig Kohle beträchtlich an Volum zunimmt. GAY-LUSSAC. [Diese Ausdehnung ist nicht wohl erklärlich, es müfste denn durch Gegenwart von Wasser Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gas gebildet worden sein.] — 3. Tropfbare Blausäure liefert im Kreise der galvanischen Batterie am —Pol Wasserstoffgas; am +Pol wird kein Gas frei, nach GAY-LUSSAC, weil das sich daselbst abscheidende Cyan in der Blausäure gelöst bleibt, nach H. DAVY, weil Cyanplatin entsteht.

4. Wasserfreie Blausäure und ihr Dampf, durch flammende Körper entzündet, verbrennt in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas zu kohlensaurem und Stickgas. Nach SCHEELE verbrennt der Dampf mit bläulichrother oder gelber Flamme. — Der mit Sauerstoffgas gemengte Dampf verpufft in der Verpuffungsröhre durch den elektrischen Funken mit grofser Heftigkeit, ITTNER, und unter Bildung eines weifsen Nebels. Hierbei entsteht, aufser Kohlensäure, Wasser und Stickgas, eine kleine Menge von Salpetersäure. Zur völligen Verbrennung sind auf 2 Maafs Blausäuredampf $2^1/_2$ M. Sauerstoffgas nöthig; nach dem Verpuffen sind $1^1/_2$ M. Gas verschwunden (1 M. Wasserstoffgas und $^1/_2$ M. Sauerstoffgas), und es sind 2 M. kohlensaures Gas und 1 M. Stickgas übrig. GAY-LUSSAC. — Auch beim Durchleiten des Dampfes durch glühendes Kupferoxyd erhält man, aufser Wasser, 2 M. kohlensaures auf 1 M. Stickgas. GAY-LUSSAC.

5. Trockne Blausäure, in eine mit trocknem *Chlorgas* gefüllte Flasche gegossen, verwandelt sich im Sonnenlichte in fixes Chlorcyan und Salzsäure. $3C^2NH + 6Cl = C^6N^3Cl^3 + 3HCl$. — Bei überschüssiger Blausäure entsteht ein gelbes oder rothes zäheres Gemisch von fixem Chlorcyan und Blausäure. — Ist aber das Chlorgas feucht, so entstehen schon im Dunkeln unter Wärmeentwicklung, neben wenig fixem Chlorcyan, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Salzsäure und Ammoniak. — Vielleicht so: $C^2NH + Cl + 3HO = CO + CO^2 + NH^4Cl$. — Wirkt Sonnenlicht hierbei ein, so entsteht Salmiak, und dasselbe gelbe Oel, wie beim Einwirken von feuchtem Chlor auf Cyangas (IV, 307), welches Oel GAY-LUSSAC für Chlorcyan gehalten zu haben scheint. SERULLAS (*Ann Chim. Phys.* 35, 299; 38, 370). — Beim Einwirken des Chlors auf verdünnte Blausäure erhält man Kohlensäure, Salzsäure und Ammoniak, welches bei weiterem Einwirken des Chlors zerstört wird. ITTNER. vgl. BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 1, 35; — *Statique chim.* 2, 263); GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 95, 200; auch *Schw.* 16, 55; auch *Gilb.* 53, 168). — *Iod* oder *Phosphor*, in trocknem Blausäuredampf verflüchtigt, zeigt keine Einwirkung. GAY-LUSSAC. — Nach PORRET erzeugt Iod mit wässriger Blausäure Hydriod und Cyan. —

6. Wässrige unterchlorige Säure zersetzt sich mit wässriger Blausäure in Chlorcyan, Cyanursäure, Salzsäure und freies Chlor. BALARD. — Salpetersäure und Salzsäure [?], mit der wasserfreien Blausäure bis zum Kochen derselben erhitzt, wirken nicht ein. TRAUTWEIN (*Repert.* 11, 15). Auch wässrige Iodsäure ist selbst beim Erhitzen ohne Wirkung. MILLON.

7. Mäfsig starke *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* zersetzt die Blausäure, ohne Zweifel durch ihre prädisponirende Affinität zum Ammoniak, unter Mitwirkung des Wassers in Ammoniak und Ameisensäure. PELOUZE. $C^2NH + 4HO = NH^3 + C^2H^2O^4$. — Ein Gemisch von gleichen Maafsen wasserfreier Blausäure und rauchender Salzsäure gesteht in 5 Minuten unter Wärmeentwicklung zu einer Krystallmasse, bei deren Destillation zuerst Blausäure, dann Salzsäure, dann Ameisensäure übergeht, während Salmiak bleibt. — Schwefelsäure zersetzt die Blausäure langsamer; das Gemisch, nach einiger Zeit destillirt, liefert Ameisensäure, aber wenn die Schwefelsäure zu viel beträgt oder concentrirter ist, Kohlenoxydgas (Zersetzungsproduct der Ameisensäure durch Schwefelsäure). — Auch mit Cyankalium erzeugt überschüssige Salzsäure, neben Chlorkalium, Salmiak und Ameisensäure. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 48, 395; auch *J. Pharm.* 18, 172; auch *Ann. Pharm.* 2, 84). — Schon früher fand KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* 40, 441; auch *Schw.* 56, 356; auch *Pogg.* 16, 367), dass ein Gemisch von Salzsäure und wasserfreier Blausäure Krystalle von Salmiak absetzt, und dass Vitriolöl sich mit derselben unter Wärmeentwicklung mischt, und zwar keine Krystalle absetzt, aber beim Erhitzen Blausäure, dann viel brennbares Gas (Kohlenoxydgas) entwickelt, und schwefelsaures Ammoniak zurücklässt. — Nach TRAUTWEIN erwärmt sich das Gemisch von Vitriolöl und trockner Blausäure nach kurzer Zeit, bläht sich dann unter Zischen und Entwicklung schwefliger Säure [Ameisensäure und Kohlenoxydgas?] heftig auf, und schwärzt sich. — Wässriges zweifach schwefelsaures Kali bewirkt bei langer Digestion und Abdampfung mit Blausäure keine Ammoniakbildung. GM.

8. Dieselbe Zersetzung in Ameisensäure und Ammoniak erleidet die Blausäure beim Einwirken *fixer Alkalien* in der Hitze, ohne Zweifel durch deren prädisponirende Affinität zur Ameisensäure. PELOUZE, und, gleichzeitig, GEIGER (*Ann. Pharm.* 1, 44). $C^2NH + KO + 3HO = C^2HKO^4 + NH^3$. — Cyankalium, in concentrirter wässriger Lösung bei abgehaltener Luft gekocht, verwandelt sich unter Entwicklung von Ammoniak in ameisensaures Kali; diese Zersetzung erfolgt anfangs rasch, dann langsam, so dass man, um alles Cyankalium zu zersetzen, lange Zeit unter oftmaliger Erneuerung des Wassers kochen muss. PELOUZE. Vielleicht beschleunigt ein Ueberschuss des Kalis die Zersetzung. In der Kälte entwickelt Kali aus wässriger Blausäure kein Ammoniak. GM.

9. Mit *Bleihyperoxyd* zerfällt die wässrige Blausäure in Cyanblei, Wasser und Cyan. $2HCy + PbO^2 = PbCy + 2HO + Cy$. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 25, 3). — *Braunstein* absorbirt den mit Wasserstoffgas gemengten Blausäuredampf vollständig, aber ohne Entwicklung von Cyan. GAY-LUSSAC. — Mit Wasserstoffgas gemengter Blausäuredampf erzeugt mit *Kupferoxyd* bei Mittelwärme langsam Cyangas und Wasser. GAY-LUSSAC. [Hierbei entsteht wohl Halbcyankupfer: $2HCy + 2CuO = Cu^2Cy + 2HO + Cy$.] — Mit der wässrigen Blausäure geben einige *basische Metalloxyde* sogleich unter Wasserbildung trockne Cyanmetalle, wie Kupferoxydul und Silberoxyd; andere geben damit Lösungen, die sich als wässrige Cyanmetalle oder als blausaure Metalloxyde betrachten lassen, aber theils schon beim Krystallisiren in trocknes Cyanmetall übergehen, wie Quecksilberoxyd, theils beim Abdampfen zur Trockne, wie Kali. — Leitet man

den Dampf der trocknen Blausäure über stark erhitzten *Baryt*, so kommt er in schwaches Glühen und unvollkommenes Schmelzen, und entwickelt kein Wasser, sondern Wasserstoffgas; *Kalihydrat* entwickelt noch mehr; *kohlensaures Natron* zugleich Kohlenoxydgas. GAY-LUSSAC. — GAY-LUSSAC nahm an, es entstehe hierbei eine Verbindung von Cyan mit Baryt, Kali oder Natron; vielleicht bildet sich ein Gemenge von cyansaurem Alkali und Cyanmetall: $2C^2NH + 2BaO = C^2NBaO^2 + C^2NBa + 2H$.

10. In Wasserstoffgas oder Stickgas vertheilter Blausäuredampf, 2 Maafs betragend, liefert mit erhitztem Kalium Cyankalium unter Ausscheidung von 1 Maafs Wasserstoffgas. GAY-LUSSAC. — 11. Der Dampf der trocknen Blausäure, über, in einer Röhre glühenden feinen Eisendrath geleitet, liefert Stickgas und Wasserstoffgas zu gleichen Maafsen, und ein sprödes, theils mit Kohlenstoff vereinigtes, theils damit überzogenes Eisen. GAY-LUSSAC.

12. Die Blausäure, selbst wenn sie in gefüllten, fest verschlossenen Gefäfsen bei abgehaltenem Lichte aufbewahrt wird, zersetzt sich verschieden schnell unter Bräunung und Verdickung in blausaures Ammoniak und in eine braune feste Substanz (Paracyan oder Azulmsäure?). ITTNER, GAY-LUSSAC. — Je mehr die Säure mit Wasser oder Weingeist verdünnt ist, desto weniger leicht zersetzt sie sich. Ob der Weingeist die Zersetzung besser aufhält, als das Wasser, und ob das Licht diese Zersetzung beschleunigt, verdient durch einen bestimmten Versuch erwiesen zu werden. Die GAY-LUSSAC'sche wasserfreie Blausäure (IV, 316) zersetzt sich schon in einer Stunde bis höchstens vierzehn Tagen. GAY-LUSSAC. Die TRAUTWEIN'sche Blausäure (IV, 314) hält sich oft ein Jahr lang (nach meiner Erfahrung selbst mehrere Jahre), bis die Zersetzung eintritt; wird ihr aber sehr wenig Kali oder Ammoniak zugefügt, so gesteht sie schon in einigen Stunden zu einem braunschwarzen Magma. TRAUTWEIN (*Repert.* 12, 151). Blausäure, nach VAUQUELIN durch Zersetzung des trocknen Cyanquecksilbers durch trocknes Hydrothion erhalten (IV, 316), hält sich sowohl im Dunkeln, als im Tageslichte 2 Wintermonate hindurch unverändert. COOPER. — Dieselbe Blausäure scheint sich unter denselben Umständen verschieden lange halten zu können: GAY-LUSSAC'sche trockne Blausäure, mit der 3fachen Menge Weingeist gemischt, in 2 Flaschen vertheilt, so dass jede 3 Drachmen hielt, wurde, mit schwarzem Papier umgeben, in einer hölzernen Büchse und in einem dunkeln Keller 8 Jahre lang aufbewahrt. Der Inhalt der einen Flasche war wasserhelle unveränderte Blausäure, von welcher 4 Tropfen einen Hund in 1 Minute tödteten; aber der Inhalt der andern war trübe, ohne Geruch und Geschmack [auch ohne den des Weingeists?], und war zu $\frac{1}{2}$ Theelöffel ohne alle Wirkung auf einen Hund. LALANDE (*J. Chim. méd.* 13, 228). — Da nach TRAUTWEIN's Erfahrung Alkalien die Zersetzung der Blausäure beschleunigen, so lag die (Handb. Aufl. 3, II, 467) geäufserte Vermuthung nahe, dass sehr kleine Mengen einer stärkeren Säure die Zersetzung aufhalten möchten. Diese zeigt sich durch folgende neuere Erfahrungen bestätigt: Blausäure, über Bittererde rectificirt, zersetzt sich sehr schnell. SCHRADER (*Berl. Jahrb.* 25, 1, 20), KEMMERICH (*Br. Arch.* 12, 92). — Destillirt man Blausäure, welche sich zu bräunen beginnt, für sich, so bräunt sich das farblose Destillat wieder schnell; destillirt man sie aber über Phosphorsäure, welche das Ammoniak zurückhält, so ist das Destillat haltbar; überhaupt wird alle wässrige oder weingeistige Blausäure durch Destillation über Phosphorsäure haltbar. DUFLOS (*Kastn. Arch.* 15, 219; auch *Br. Arch.* 29, 65). — Salzsäure haltende Blausäure hält sich besser, als reine. BARRY. — Destillirt man Blausäure über Kalk, und versetzt hiervon 2 Unzen mit 5 Tropfen Salzsäure, so hält sie sich, während der nicht mit Salzsäure versehene Theil sich bald bräunt. EVERITT. — Ganz reine Blau-

säure, auch mit Wasser gemischt, bräunt sich bald, aber eine Spur Schwefelsäure oder Salzsäure hindert die Zersetzung. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 18, 70). — Die Rectification über Basen entzieht der Blausäure die etwa beigemischte Ameisensäure, Schwefelsäure oder Salzsäure, welche schützend wirken; die Rectification über Phosphorsäure entzieht das etwa vorhandene Ammoniak, welches die Zersetzung einleitet, und macht vielleicht eine flüchtige Säure, wie Ameisensäure frei. — Diese freiwillige Zersetzung der Blausäure lässt sich übrigens so lange nicht stöchiometrisch auseinandersetzen, als die Zusammensetzung des sich bildenden braunen Körpers nicht ausgemittelt ist. Ist derselbe wirklich Paracyan = C^6N^3, oder ein Hydrat desselben, so müssen noch andere Producte entstehen, als blofs blausaures Ammoniak; wäre er dagegen C^6N^2, so wäre die Gleichung: $4(C^2NH) = C^6N^2 + NH^3,C^2NH$.

Verbindungen der Blausäure. a. Mit *Wasser.* *Wässrige oder verdünnte Blausäure.* Die Blausäure mischt sich mit Wasser nach jedem Verhältniss. Darstellung (IV, 310 bis 314). — Die wässrige Blausäure zeigt den Geruch, Geschmack und die giftige Wirkung, wie die wasserfreie Säure, nur in geringerem Grade. Sie gefriert um so leichter, und ist um so specifisch schwerer, je mehr sie Wasser enthält. Sie röthet nicht [schwach] Lackmus nach SCHEELE und ITTNER.

Procentgehalt der wässrigen Blausäure an wasserfreier nach URE (*Quart. J. of Sc.* 13, 321; auch *Schw.* 36, 282).

Dichte	Proc.	Dichte	Proc.	Dichte	Proc.	Dichte	Proc.
0,9570	16,0	0,9900	5,8	0,9952	3,2	0,9974	2,0
0,9768	10,6	0,9914	5,3	0,9958	3,6	0,9975	1,77
0,9815	9,1	0,9923	5,0	0,9964	2,7	0,9978	1,7
0,9840	8,0	0,9930	4,6	0,9967	2,5	0,9979	1,6
0,9870	7,3	0,9940	4,0	0,9970	2,3		
0,9890	6,4	0,9945	3,6	0,9973	2,1		

Wässrige Säure von 0,982 bei 12,5° hält 10,53 Proc. trockne Blausäure. TRAUTWEIN.

b. Mit *Salzbasen.* s. *Cyanmetalle* und *blausaure Salze.*

c. Die Blausäure mischt sich mit Holzgeist, Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen und einigen andern flüssigen organischen Verbindungen.

Cyanmetalle und blausaure Salze.

Cyanures und *Hydrocyanates* oder *Prussiates.*

Einige Bildungsweisen dieser Verbindungen sind schon oben angeführt (IV, 302 bis 305). So bleiben noch folgende Bildungsweisen übrig: 1. Nur sehr wenige Metalle, wie das Kalium, im Cyangas oder Blausäuredampf erhitzt, nehmen das Cyan unter Bildung von Cyanmetall auf, in letzterem Fall unter Ausscheidung des Wasserstoffs. — 2. Cyangas, über einige erhitzte Alkalien und kohlensaure Alkalien geleitet, bildet, unter Austreibung der Kohlensäure, ein Gemenge von Cyanmetall und cyansaurem Alkali; eben so verhält sich das Cyangas mit den wässrigen fixen Alkalien, nur dass zugleich eine braune paracyanartige Substanz entsteht. — 3. Blausäure bildet mit einigen basischen Metalloxyden, wie mit Silberoxyd, unter Ausscheidung von Wasser sogleich ein wasserfreies Cyanmetall; aber mit den meisten ein gewässertes, was sich auch als blausaures Metalloxyd betrachten lässt. Um ein wässriges Alkali (welches frei von Koh-

lensäure sein muss) völlig in Cyanmetall zu verwandeln, fügt man so lange Blausäure hinzu, bis es nicht mehr das Bittersalz fällt. Ittner. — 4. Die alkalischen Cyanmetalle lassen sich im wässrigen Zustande erhalten durch Fällung des Cyanquecksilbers mit einem wässrigen alkalischen Einfachschwefelmetall. Nimmo; F. u. E. Rodgers.

Mit den Erdmetallen scheint das Cyan die geringste Neigung zu haben, Verbindungen einzugehen.

Einige Cyanmetalle sind krystallisirbar. Die Cyanmetalle sind theils farblos, theils verschieden gefärbt. Die der Alkalien reagiren, in Wasser gelöst, stark alkalisch, und schmecken bitter und alkalisch, und ihre Lösung bleibt auch bei der stärksten Uebersättigung mit Blausäure alkalisch.

In der Hitze verdampft das blausaure Ammoniak oder Cyanammonium unzersetzt. — Die Verbindungen des Cyans mit den Alkalimetallen halten bei abgehaltener Luft und Feuchtigkeit die Glühhitze ohne Zersetzung aus. — Die mit mehreren schweren Metallen, wie mit Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer u. s. w. verwandeln sich unter diesen Umständen, unter Entwicklung sämmtlichen Stickstoffs, in Gestalt von Stickgas in ein Gemenge oder Gemisch von 1 At. Metall und 2 At. Kohlenstoff. $C^2NM = C^2M + N$. — Das Cyanquecksilber zerfällt in Metall und Cyangas, und das Cyansilber verliert blofs die eine Hälfte des Cyans als Gas, während die andere, vielleicht in Paracyan verwandelt, mit dem Silber verbunden bleibt. — Bei Gegenwart von Wasser erhitzt, werden alle Cyanmetalle zerstört, die schweren meistens unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak, während Metall nebst einer kleinen Menge von Kohle bleibt. — Die Cyanmetalle der Alkalien zerfallen bei längerem Kochen mit Wasser in Ammoniakgas und ameisensaures Alkali. — Bei Luftzutritt erhitzt, verwandeln sich einige alkalische Cyanmetalle, wie Cyankalium, zuerst durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff in cyansaures Alkali (C^2NKO^2), welches dann bei weiterem Erhitzen unter Freiwerden von Stickgas und der Hälfte der erzeugten Kohlensäure in kohlensaures Alkali übergeht. Die schweren Cyanmetalle verbrennen beim Erhitzen mit Leichtigkeit, wobei Stickgas, kohlensaures Gas und Metall oder Metalloxyd erhalten wird. — Beim Stofs mit chlorsaurem Kali verpuffen die Cyanmetalle. Johnston (*Schw.* 57, 379).

Chlorgas zersetzt viele Cyanmetalle in Chlormetall und in Cyan, flüchtiges oder fixes Chlorcyan, und in ein gelbes Oel, welche Producte je nach der An- oder Abwesenheit des Lichts und des Wassers, je nach der Natur des Cyanmetalls und je nach dem Verhältniss des Chlors variiren. Z. B. $HgCy + 2Cl = HgCl + CyCl$. — Allmälig hinzutretendes Chlor zersetzt das Cyanblei oder Cyansilber in Chlormetall und freies Cyan, welches erst dann Chlor aufnimmt, wenn alles Cyanmetall zersetzt ist. Liebig (*Pogg.* 15, 571). — Wässriger Chlorkalk entwickelt mit Cyanquecksilber, unter heftigem Aufbrausen, kohlensaures und Stickgas, mit etwas Cyan, bildet aber keine Cyansäure. Liebig. — Iod erzeugt Iodmetall und Cyan oder Iodcyan. Es zersetzt die wässrigen alkalischen Cyanmetalle und das in wässrigem Cyankalium gelöste Cyansilber und Cyankupfer in Iodmetall und Cyan. Gerdy (*Compt. rend.* 16, 25;

auch *J. pr. Chem.* 29, 181). Es erzeugt mit kochendem wässrigen Cyankalium Iodkalium und Iodcyan. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 50, 355). Es zersetzt das trockne Cyanquecksilber in Iodquecksilber und Iodcyan.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt alle Cyanmetalle unter Entwicklung von Kohlensäure, Stickgas u. s. w. — Ueberschüssiges Vitriolöl zersetzt die Cyanmetalle in der Hitze in schwefelsaures Metalloxyd, schwefelsaures Ammoniak und Kohlenoxyd. FOWNES. $C^2NM + 4(HO,SO^3) = MO,2SO^3 + NH^3,HO,2SO^3 + 2CO$.

Die meisten Cyanmetalle entwickeln mit verdünnten Säuren ihr Cyan in Gestalt von Blausäure. $KCy + HCl = KCl + HCy$ und $KCy + HO,SO^3 = KO,SO^3 + HCy$. — Die Verbindungen des Cyans mit Alkalimetallen, die man im wässrigen Zustande auch als blausaure Alkalien betrachten kann, sind schon durch die schwächsten Säuren, selbst durch die Kohlensäure zersetzbar, SCHEELE; daher ihre Lösung, falls sie kein überschüssiges Alkali hält, an der Luft nach Blausäure riecht, sofern diese durch die Kohlensäure der Luft allmälig ausgetrieben wird. — Nur die Hydrothion-Alkalien und die Seifenlösung werden umgekehrt durch Blausäure zersetzt. SCHEELE.

Die Verbindungen der schweren Metalle mit Cyan sind inniger. Einige, wie Cyan-Zink oder -Blei, entwickeln die Blausäure mit verdünnten stärkeren Mineralsäuren, wie mit Schwefelsäure; andere, wie Cyan-Quecksilber oder -Silber, nicht mit selbst den stärksten verdünnten Sauerstoffsäuren, aber mit Wasserstoffsäuren, wie Salzsäure und Hydrothion; noch andere, wie Einfachcyangold und Einfachcyaneisen, widerstehen selbst der kochenden verdünnten Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure.

Aus der Lösung der alkalischen Cyanmetalle scheiden viele schwere Metalloxyde einen Theil des Alkalimetalls als gelöst bleibendes Oxyd aus, indem sich entweder blofs ein schweres Cyanmetall, oder eine Verbindung desselben mit dem unzersetzt gebliebenen leichten Cyanmetall bildet. $KCy + HgO = HgCy + KO$; und $2KCy + HgO = KCy,HgCy + KO$.

Alle Cyanmetalle der Alkalien sind leicht in Wasser löslich; aber von den schweren Cyanmetallen nur wenige, wie Cyanquecksilber.

Es gibt krystallisirende Verbindungen einiger Cyanmetalle mit dem Oxyde desselben Metalls; mit verschiedenen Iod-, Brom- und Chlor-Metallen; so wie mit salpetersauren und chromsauren Salzen.

Die Cyanmetalle haben grofse Neigung, sich unter einander zu proportionirten Verbindungen zu vereinigen, welche sich als *Cyansalze* (den Iod-, Brom- und Chlor-Salzen analog), und im wasserhaltigen Zustande als *blausaure Doppelsalze* betrachten lassen. — So ist das krystallisirte Zweifach-Cyanplatinkalium $KCy,PtCy^2 + 3Aq = KO,HCy + PtO^2,2HCy$.

Es kommen besonders viele Verbindungen der alkalischen Cyanmetalle (mit Inbegriff des Cyanammoniums, NH^4,Cy) mit schweren Cyanmetallen vor. Sie werden auf folgende Weisen gebildet und dargestellt:

1. Man sättigt die wässrige Lösung eines Cyanalkalimetalls mit einem schweren Cyanmetall, oder fügt letzteres, falls es für sich in

Wasser löslich ist, nach dem stöchiometrischen Verhältnisse zum alkalischen. — 2. Man sättigt die wässrige Lösung des alkalischen Cyanmetalls mit einem schweren Metalloxyde. Hierbei scheidet sich ein Theil des Alkalimetalls als Oxyd, welches der Lösung beigemischt bleibt, aus, und das schwere Metall tritt in die Cyanverbindung. 3KCy + FeO = 2KCy,FeCy + KO. — 3. Man digerirt ein schweres Cyanmetall mit wässrigem Alkali. Hierbei scheidet sich umgekehrt ein Theil des schweren Metalls als Oxyd ab. 3FeCy + 2KO = 2KCy,FeCy + 2FeO. — 4. Man schmelzt Platin mit Cyankalium. Die hinzutretende Luft verwandelt das ausgeschiedene Kalium in Kali. — 5. Man fügt zu der stöchiometrisch abgewogenen Menge von reinem oder kohlensaurem schweren Metalloxyd und von reinem oder kohlensaurem Alkali so lange wässrige Blausäure, bis diese auch nach längerem Schütteln bei gelinder Wärme ihren Geruch behält. Die Blausäure treibt in diesem Falle alle vorhandene Kohlensäure aus, und das schwere Metalloxyd löst sich. — 6. Man sättigt die saure Verbindung, welche Blausäure mit gewissen schweren Cyanmetallen bildet, durch ätzendes oder kohlensaures Alkali.

Die Verhältnisse, nach welchen sich hierbei die schweren Cyanmetalle mit einem Cyanalkalimetall, z. B. mit Cyankalium vereinigen, sind folgende:

a. 3 At. Cyankalium auf 1 At. Halbcyanmetall. $3KCy,Cu^2Cy$.
b. 1 At. Cyankalium auf 1 At. Halbcyanmetall. KCy,Cu^2,Cy.
c. 2 At. Cyankalium auf 1 At. Einfach-Cyanmetall. 2KCy,FeCy; — 2KCy, JrCy.
d. 1 At. Cyankalium auf 1 At. Einfach-Cyanmetall. KCy,ZnCy; — KCy, CdCy; — KCy,NiCy; — KCy,HgCy; — KCy,AgCy; — KCy,AuCy; — KCy,PtCy; — KCy,PdCy.
e. 1 At. Cyankalium auf 2 At. Einfach-Cyanmetall. KCy,2FeCy.
f. 1 At. Cyankalium auf 1 At. Zweifach-Cyanmetall. $KCy,PtCy^2$.
g. 3 At. Cyankalium auf 1 At. Anderthalb-Cyanmetall. $3KCy,Cr^2Cy^3$; — $3KCy,Mn^2Cy^3$; — $3KCy,Fe^2Cy^3$; — $3KCy,Co^2Cy^3$.
h. 1 At. Cyankalium auf 1 At. Dreifachcyanmetall. $KCy + AuCy^3$.

Fast alle diese Verbindungen eines alkalischen Cyanmetalls mit einem schweren Cyanmetall sind krystallisirbar und in Wasser löslich. Sie verhalten sich gegen Pflanzenfarben neutral oder schwach alkalisch, während die Cyanalkalimetalle für sich stark alkalisch reagiren, und geben durch den Geruch die Blausäure nicht oder sehr schwach zu erkennen. Auch sind sie viel weniger leicht zersetzbar, als die alkalischen Cyanmetalle für sich.

Die beiden in diesen Verbindungen enthaltenen Cyanmetalle verhalten sich beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen, wie beim Glühen für sich. So bleibt das im Blutlaugensalz, 2KCy,FeCy, enthaltene Cyankalium unzersetzt, während das Cyaneisen in Stickgas und Kohleneisen zerfällt.

Gegen verdünnte stärkere Sauerstoffsäuren zeigen sie folgendes Verhalten: Wenige, wie Cyanzinkkalium, KCy,ZnCy, werden schon durch kalte verdünnte Schwefelsäure völlig in Blausäure und in 2 schwefelsaure Salze zersetzt. Andere entwickeln damit die vom Cyankalium entspringende Blausäure, unter Bildung von schwefelsaurem Alkali, während das schwere Cyanmetall unverändert in der Lösung bleibt, wie bei Cyanquecksilber, oder für sich niederfällt, wie bei Cyansilber; weniger Salzsäure kann zwar solche schwere Cyanmetalle durch Zerstörung des Cyanalkalimetalls anfangs unzersetzt

ausscheiden, aber mehr zersetzt sie, besonders in der Wärme, völlig in Blausäure und Chlormetall. Noch andere, wie das Blutlaugensalz, 2KCy,FeCy, bilden zwar mit kalter Schwefelsäure oder Salzsäure ein Kalisalz, aber die freiwerdende Blausäure vereinigt sich mit dem schweren Cyanmetall zu einer eigenthümlichen löslichen, Lackmus röthenden Verbindung, z. B. 2HCy,FeCy, welche erst beim Erhitzen Blausäure entwickelt. Einige dieser Verbindungen endlich widerstehen selbst der kochenden verdünnten Schwefelsäure oder Salzsäure.

Hydrothion fällt aus den gelösten Verbindungen der Cyanalkalimetalle mit schweren Cyanmetallen das schwere Metall bald mit Leichtigkeit als Schwefelmetall, wie bei Kadmium, Quecksilber und Silber, bald gar nicht oder nur langsam und theilweise, wie bei Zink, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer.

Fällt man die Lösung einer solchen Verbindung von Cyanalkalimetall mit einem schweren Cyanmetall durch das Salz anderer schwerer Metalle, so entstehen starke mannigfach gefärbte Niederschläge, welche gewöhnlich Verbindungen des schon vorhanden gewesenen schweren Cyanmetalls mit einem andern schweren Cyanmetall sind, welches sich durch Zersetzung des alkalischen Cyanmetalls mit dem zugefügten schweren Metallsalz gebildet hat. — So gibt Einfachcyaneisenkalium mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen rothen Niederschlag von Einfachcyaneisenkupfer: $2KCy,FeCy + 2(CuO,SO^3) = 2CuCy,FeCy + 2(KO,SO^3)$. — Diese Niederschläge halten jedoch häufig einen Theil des ursprünglichen Cyansalzes innig gebunden, welches oft selbst durch kochendes Wasser nicht völlig zu entziehen ist.

Die hier im Allgemeinen abgehandelten Cyanmetalle und ihre Verbindungen unter einander müssen nach ihren eigenthümlichen Verhältnissen, wie GRAHAM (*Lehrb.*) zuerst vorschlug, in 2 Classen getheilt werden.

1. Die *eigentlichen Cyanmetalle*, zu welchen die meisten gehören, zeigen die giftige Wirkung der Blausäure; sie werden durch alle stärkere Säuren, oder wenigstens durch Salzsäure schon bei Mittelwärme zersetzt. — Die Verbindungen eines solchen schweren Cyanmetalls mit einem alkalischen Cyanmetall reagiren gewöhnlich noch schwach alkalisch. Verdünnte Säuren entwickeln aus dem darin enthaltenen alkalischen Cyanmetall auch in der Kälte sogleich die Blausäure, fällen das schwere Cyanmetall, falls es unlöslich ist, und wirken dann auch auf dieses meistens zersetzend.

2. Andere Cyanmetalle, zu welchen man nicht blofs mit GRAHAM die Eisenverbindungen, sondern auch die des Chroms, des Kobalts und vielleicht auch des Mangans zu zählen hat, zeigen weder für sich, noch in Verbindung mit Cyankalium die giftige Wirkung der Blausäure. Ihre Verbindungen mit Cyankalium sind völlig neutral. Sie entwickeln bei Mittelwärme mit keiner stärkeren Säure Blausäure, sondern zerfallen dadurch in ein Kalisalz und in eine Art von Metallblausäure, welche stark Lackmus röthet, nicht giftig ist, und erst beim Erwärmen in Blausäure und Cyanmetall zerfällt. So gibt gelöstes Blutlaugensalz mit Salzsäure Chlorkalium und Eisenblausäure: $2KCy,FeCy + 2HCl = 2HCy,FeCy + 2KCl$, oder: $C^6N^3FeK^2 + 2HCl = C^6N^3FeH^2 + 2KCl$.

In allen Verbindungen solcher schweren Cyanmetalle mit Cyankalium und andern Cyanmetallen finden sich 3, oder 2.3 oder 3.3 At. Cyan. Aus diesen Gründen nimmt GRAHAM mit Wahrscheinlichkeit an, dass die Bestandtheile von 3 At. Cyan C^2N zu einem einzigen At. C^6N^3 zusammengetreten sind, welche Verbindung Er als *Prussian* bezeichnet, so dass sich diese Verbindungen als *Prussianmetalle* bezeichnen lassen.

Es gibt noch viele andere Fälle, in denen man zu der Annahme genöthigt ist, dass die 6 At. C und 3 N von 3 At. Cyan sich zu einem einzigen verbinden. So nimmt man das beim Glühen des Cyanquecksilbers bleibende braune Paracyan als C^6N^3 an, und es fiele hiernach mit dem Prussian zusammen. Die mit der Cyansäure, C^2NHO^2, polymere Cyanursäure, $C^6N^3H^3O^6$, und das mit dem flüchtigen Chlorcyan, C^2NCl, polymere fixe Chlorcyan, $C^6N^3Cl^3$, bilden sich aus Cyan und seinen Verbindungen, und zerfallen unter gewissen Umständen wieder in dieselben. Hiernach scheinen gewisse Metalle, wie Eisen, das Vermögen zu besitzen, 3 At. des Cyans, C^2N, in 1 At. Paracyan oder Prussian, C^6N^3, überzuführen.

Die Kerntheorie hätte hiernach vom Stammkern C^6H^6 abzuleiten die Nebenkerne: $C^6N^3H^3$, $C^6N^3Cl^3$, $C^6N^3Fe^3$, $C^6N^3FeH^2$, $C^6N^3FeK^2$ u. s. w. Ersterer, nicht für sich bekannt, gibt mit 6 O die Cyanursäure, $C^6N^3H^3O^6$. Er ist gebildet, indem sich 3 quadratische Tafeln Blausäure zu einer quadratischen Säule auf einander lagern, wohl so, dass die 2 Kohlenstoffatome der mittleren Tafel nach oben und unten mit H- und mit N-Atomen in Berührung stehen. Bei $C^6N^3FeH^2$ würde das H-Atom der mittleren Tafel durch ein Fe-Atom, und bei $C^6N^3Fe^3$ würden alle 3 H-Atome durch 3 Fe-Atome ersetzt sein. Aber bei $C^6N^3Fe^2$ hätte der Kern eine Lücke, wenn man nicht mit LAURENT annehmen will, in dieser Verbindung habe man 3 At. Eisen, von welchen jedes $^2/_3$ eines gewöhnlichen Eisenatoms betrage.

Belegt man den Nebenkern $C^6N^3H^3$ mit einem besondern Namen, z. B. mit dem von *Prusse*, so ist nach der (IV, 131) vorgeschlagenen Nomenclatur $C^6N^3Fe^3$ = *Prussemirt*, C^6NH^2Fe = *Prussemart*, $C^6N^3K^2Fe$ = *Prussepetemart* u. s. w. $C^6N^3Fe^2$ hätte man etwa durch *Prussümert* zu geben, weil ü = 0 ist, und also hierdurch ausgedrückt wird, dass 1 At. des fehlenden Wasserstoffs nicht durch das Eisen ersetzt ist. Dann wäre ($C^6N^3K^3$, $C^6N^3Fe^2$) = *Prussümert-Prussepit.*

Der Verschiedenheiten ungeachtet, welche nach Obigem zwischen den eigentlichen Cyanmetallen und den Prussianmetallen obwalten, mögen, bis die Gränze zwischen beiden noch bestimmter gezogen sein wird, beide Verbindungen hier zusammen aufgeführt werden, nach der Ordnung der darin enthaltenen Metalle, und es möge genügen, hier auf diese abweichenden Verhältnisse beider Classen von Verbindungen aufmerksam gemacht zu haben.

Cyan-Ammonium oder *blausaures Ammoniak.* NH^4Cy = NH^3,HCy = $C^2N(NH^4)$. — *Einige Bildungsweisen* s. (IV, 303 bis 304). — Es verbindet sich 1 Maafs Ammoniakgas mit 1 Maafs Blausäure-Dampf zu 2 Maafs Cyanammonium-Dampf. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 70, 263).

Darstellung des trocknen Salzes. 1. Man erhitzt in einem Destillirapparate, dessen Vorlage mit Eis und Kochsalz umgeben ist, in möglichst trocknem Zustande entweder die Verbindung von Cyaneisen mit Cyanammonium, oder ein Gemenge von Cyankalium und Salmiak, BERZELIUS; die Wärme des Wasserbades ist hierzu mehr als hin-

reichend, BERZELIUS (*Lehrb.*); — oder ein inniges Gemenge von 3 Th. Einfachcyaneisenkalium und 2 Th. Salmiak, BINEAU; — $2KCy,FeCy + 2NH^4Cl = 2NH^4Cy + 2KCl + FeCy$; — oder ein inniges Gemenge von 126 Th. (1 At.) Cyanquecksilber und 54 Th. (1 At.) Salmiak, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 231). $HgCy + NH^4Cl = NH^4Cy + HgCl$. Dies Gemenge schmilzt bei gelindem Erhitzen, entwickelt den Dampf des blausauren Ammoniaks und lässt Aetzsublimat. BINEAU.

2. Man leitet trocknes Ammoniakgas durch in einer Porcellanröhre glühende trockne Kohle, dann in eine mit Kältemischung umgebene U-Röhre, worin sich die Verbindung in kleinen Säulen verdichtet. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* 67, 111).

Krystallisirt in farblosen Würfeln oder farrenkrautartig, GAY-LUSSAC; in wasserfreien quadratischen Säulen, BERZELIUS. Hat seinen Siedpunct bei + 36°; Spannung des Dampfes bei + 22° = 0,45 Meter, GAY-LUSSAC. Reagirt alkalisch. Schmeckt und riecht nach Ammoniak und Blausäure zugleich, ITTNER; wirkt höchst giftig, LANGLOIS.

			Oder:			LANGLOIS		Maafs	Dichte
NH^3	17	38,64	NH^4	18	40,91		Ammoniakgas	1	0,5893
HCy	27	61,36	Cy	26	59,09	61,54	Blaus.Dampf	1	0,9359
NH^4Cy	44	100,00		44	100,00			2	1,5252
								1	0,7626

Der Dampf lässt sich leicht entzünden und brennt mit gelblicher Flamme, BINEAU, und unter Absatz von kohlensaurem Ammoniak, ITTNER. — Die Krystalle halten sich in einem verschlossenen, mit Eis umgebenen Gefäfse einige Zeit unzersetzt; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Zersetzung um so rascher, je höher diese ist, LANGLOIS, und beim Erwärmen erfolgt sie sehr schnell, GAY-LUSSAC. In Wasserstoffgas erfolgt sie etwas langsamer, als in Luft, aus welcher Sauerstoff absorbirt wird. BINEAU. Bei der Zersetzung verwandeln sich die Krystalle mit Beibehaltung ihrer Form in eine schwarzbraune Materie (Azulmsäure). BERZELIUS. — Chlor zersetzt das Salz unter Wärmeentwicklung und Bildung von flüchtigem Chlorcyan; Brom wirkt ähnlich. LANGLOIS.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Die wässrige Lösung lässt sich auch erhalten durch Mischen von wässriger Blausäure mit wässrigem Ammoniak, oder durch Destillation von 2 Th. Blutlaugensalz mit 3 Th. Salmiak und 10 Th. Wasser, ITTNER, oder durch Destillation einer wässrigen Lösung von 127 Th. (1 At.) Cyanquecksilber und 54 Th. (1 At.) Salmiak, DUFLOS (*Schw.* 65, 106).

Cyankalium. KCy = C^2NK. — *Verschiedene Bildungsweisen s.* (IV, 302 bis 305). — Kaltes Kalium absorbirt wenig Cyangas, weil es sich mit einer Rinde überzieht; aber erhitztes absorbirt so viel Maafse Cyangas, als es Wasserstoffgas aus Wasser würde entwickelt haben, und wird zu gelblichem Cyankalium; in Blausäuredampf erhitzt, nimmt es das Cyan aus einem 2mal so grofsen Dampfvolum auf, und verwandelt sich unter Abscheidung von 1 Volum Wasserstoffgas in graues schwammiges Cyankalium, welches in der Hitze

zu einer gelben Masse zusammenschmilzt. GAY-LUSSAC. — Blausäure entwickelt aus wässrigem Einfachschwefelkalium Hydrothion. SCHEELE, GM.

Darstellung. 1. Man mischt concentrirte Blausäure mit concentrirtem wässrigen oder weingeistigen Kali. — WITTSTEIN (*Repert.* 65, 364) mischt concentrirte wässrige Blausäure und concentrirtes wässriges kohlensäurefreies Kali, deren Gehalt er zuvor bestimmt hat, nach dem stöchiometrischen Verhältniss. — BRANDE u. WIGGERS (*Ann. Pharm.* 29, 65) destilliren 2 Th. Blutlaugensalz mit $1\frac{1}{2}$ Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser bis zum anfangenden Aufstofsen der Masse, und leiten den Dampf in eine abgekühlte Vorlage, welche die filtrirte Lösung von 1 Th. (nur bis zum Erstarren in der Kälte abgedampftem, nicht geschmolzenem) Kalihydrat in 3 bis 4 Th. 90procentigem oder stärkerem Weingeist hält. Das sich bildende Cyankalium fällt gleich von Anfang an nieder, und der Inhalt der Vorlage stellt zuletzt einen Brei dar. Sie lassen diesen auf dem Filter möglichst vollständig abtröpfeln, waschen die Krystalle einigemal mit starkem Weingeist, pressen sie gut zwischen Papier aus, und trocknen sie möglichst schnell, z. B. auf einer erhitzten Eisenplatte. So liefern 8 Th. Blutlaugensalz 3 Th. Cyankalium als weifses Krystallpulver. — Bei diesem Verfahren kommt es darauf an, dass die Blausäure möglichst stark ist, daher man eine schwächere erst durch Chlorcalcium zu entwässern hat; dass der Weingeist wenigstens 92procentiger ist, und dass die Lösung des Kalis darin ganz frisch ist, da sie sich mit der Zeit bräunt. Wenn im Gemisch die Blausäure vorwaltet, so scheint das Cyankalium leichter im Weingeist gelöst zu bleiben; daher nehme man die Kalilösung in schwachem Ueberschusse. HERBERGER (*Repert.* 71, 122).

2. Man fällt wässriges Cyanquecksilber durch wässriges Einfachschwefelkalium in richtigem Verhältniss, und filtrirt vom Schwefelquecksilber ab. Oder man fällt eben so wässriges Cyanbaryum durch schwefelsaures Kali. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* 4, 93).

3. Man glüht völlig entwässertes Einfachcyaneisenkalium gelinde bei abgehaltener Luft in Gefäfsen von Gusseisen oder Schmiedeeisen, bis sich kein Stickgas mehr entwickelt, und scheidet mechanisch oder durch Auflösen in Wasser oder Weingeist das Cyankalium vom beigemengten Kohleneisen. $2C^2NK,C^2NFe = 2C^2NK + FeC^2 + N$. — Bei zu heftigem Glühen zersetzt sich auch das Cyankalium in Stickgas und Kohlenstoffkalium, so dass die rückständige Masse mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt. BERZELIUS (*Lehrb*).

CLARK (*J. Chim. méd.* 7, 544) zerstöfst das krystallisirte Blutlaugensalz gröblich, entwässert es in der Hitze theilweise und pulvert es dann feiner, erhitzt das Pulver in einem offenen Gefäfse gelinde, bis es alles Wasser verloren hat, und in ein weisses Pulver verwandelt ist, bringt dieses in eine Flasche von Schmiedeeisen, welche mit einem gebogenen unter Wasser leitenden eisernen Rohre verbunden ist [auch dient eine Flasche von Gusseisen, mit geradem Rohre, welches mittelst eines Korks mit einer gläsernen Gasentwicklungsröhre verbunden ist], glüht heftig, bis sich kein Stickgas mehr entwickelt (oder bis eine mit einem gekrümmten Drath herausgenommene Probe rein weifs ist, und in Wasser gelöst, mit salzsaurem Eisenoxyd, welches ganz frei von Oxydul sein muss, einen braunen Niederschlag liefert, der sich in Salzsäure ohne Bildung von Berlinerblau löst), löst den Rückstand in Wasser, filtrirt vom Kohleneisen ab, dampft ab, erkältet zum Krystallisiren und fährt so mit der übrigen Flüssigkeit fort, so lange sie noch Krystalle liefert. Diese werden bei mäfsiger Wärme getrocknet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. War die Zersetzung nicht vollständig, so krystallisirt das Blutlaugensalz zuerst heraus.

CHEVALLIER (*J. Chim. méd.* 6, 758) zieht die geglühte Masse mit absolutem [?] Weingeist aus, und destillirt vom Filtrat den Weingeist ab.

ROBIQUET (*J. Pharm.* 17, 653) hält das erhaltene Gemenge von Cyankalium und Kohleniesen [etwa in einem gut bedeckten Tiegel] noch einige Zeit in Fluss, damit sich das Kohleneisen niedersetzt, und man nach dem Erstar-

ren die obere weifse Masse mechanisch trennen kann. Nicht so gut ist es, das Gemenge in wenig Wasser zu lösen, das Filtrat sogleich abzudampfen, und den Rückstand bis zum Schmelzen zu erhitzen, weil hierbei etwas Ammoniak und ameisensaures Kali entstehen kann; doch erfolgt die Zersetzung nicht so schnell, wie TILLOY annimmt, besonders nicht, wenn man, wie BERZELIUS empfiehlt, das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunsten lässt. — Man muss das Blutlaugensalz zuvor vom etwa beigemischten schwefelsauren Kali durch Umkrystallisiren befreien. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 67).

Auf der Oberfläche der durch Glühen zersetzten und langsam abgekühlten Masse finden sich schöne reine Krystalle, die man mit dem Meifsel ablösen kann. Die übrige Masse zieht man fein gepulvert rasch mit kaltem Wasser aus, weil sich in der Wärme das ausgeschiedene Eisen wieder im Cyankalium [unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Kali] zu Cyaneisenkalium löst, dampft das Filtrat in einer Retorte ab und erkältet zum Krystallisiren. Die Mutterlauge hält, neben gelöst gebliebenem Cyankalium, ameisensaures Kali, Aetzkali und wenig kohlensaures Kali (beim Abdampfen an der Luft weniger ameisensaures und mehr kohlensaures Kali). GEIGER (*Ann. Pharm.* 1, 44).

Man bringt die geglühte Masse gepulvert auf einen Glastrichter, befeuchtet sie mit Weingeist, wäscht sie mit kaltem Wasser aus, und dampft die zuerst erhaltene stärkere Lauge schnell zur Trockne ab. Oder man kocht sie mit 60procentigem Weingeist aus, der beim Erkalten das meiste Cyankalium absetzt. LIEBIG (*Chim. org.* 1, 147). Nach dieser Weise lässt sich das Cyankalium nur dann frei von Cyaneisenkalium erhalten, wenn man es vor dem Behandeln mit Weingeist und Wasser mechanisch vom Kohleneisen trennt; denn beim Auflösen in Wasser tritt wieder etwas Eisen in das Cyankalium. WITTSTEIN.

4. Für manche Zwecke eignet sich die Methode von WÖHLER (IV, 315), wobei man ein mit kohlensaurem Kali, Kohle und Eisen gemengtes Präparat erhält.

5. Man schmelzt 2 At. (184 Th.) trocknes Einfachcyaneisenkalium mit 2 At. (69 Th.) kohlensaurem Kali bei gelinder Glühhitze im bedeckten Porcellantiegel, und giefst das gebildete Gemisch von 5 At. Cyankalium und 1 At. cyansaurem Kali vom abgeschiedenen Eisen ab, oder zieht es nach dem Erkalten durch Wasser oder Weingeist aus. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* 1834, 4, 93). $2(2KCy,FeCy) + 2(KO,CO^2) = 5KCy + KO,CyO + 2CO^2 + 2Fe$. — Genau genommen bildet sich noch etwas mehr cyansaures Kali, denn das sich zuerst bildende kohlensaure Eisenoxydul zersetzt sich, wie beim Erhitzen für sich, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Eisenoxydoxydul, welches dann bei seiner Reduction zu Metall in dem Verhältnifs mehr cyansaures Kali erzeugt, als es mehr Sauerstoff hält, als das Oxydul. LIEBIG.

LIEBIG (*Ann. Pharm.* 41, 285) mengt 8 Th. Blutlaugensalz, auf einem erhitzten Eisenblech bis zum schwachen Rösten entwässert, innig mit 3 Th. reinem trocknen kohlensauren Kali, trägt die Masse in einen schwach glühenden Tiegel, glüht ganz schwach, bis Proben des geschmolzenen Gemenges, von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe herausgenommen, nicht mehr zu einer braunen, dann gelben, sondern zu einer weifsen Masse erstarren, nimmt dann den Tiegel aus dem Feuer, rührt einigemal mit dem Glasstab um, und giefst nach einigem Subsidiren die wasserhelle Flüssigkeit von der grauen schwammigen Masse in eine heifse Porcellanschale ab. Der Rückstand im Tiegel lässt sich noch benutzen, indem man ihn mit kaltem Wasser auszieht, und die Lösung mit Schwefeleisen erwärmt, wodurch wieder Blutlaugensalz erzeugt wird, nach dessen Krystallisiren Schwefelkalium in der Mutterlauge bleibt.

Das hierbei anzuwendende kohlensaure Kali muss ganz frei von schwefelsaurem Kali sein, welches durch das Cyankalium zu Schwefelkalium reducirt werden würde. Ein eiserner Tiegel ist einem irdenen vorzuziehen, weil dieser von der Masse durchdrungen wird, und ihr kieselsaures Kali mittheilt.

Die dunkle Rothglühhitze muss während des Processes gleichförmig erhalten werden. So erhält man das Cyankalium als eine milchweifse Masse, frei von Eisenkörnern. Seine Lösung in Wasser muss wasserhell sein. HAIDLEN u. FRESENIUS (*Ann. Pharm.* 43, 130). — Man warte nicht, bis die Gasentwicklung aufhört, sonst erhält man graues Cyankalium, sondern nehme den Tiegel aus dem Feuer, sobald eine herausgenommene Probe nach dem Erstarren weifs ist, befördere durch Aufstofsen des Tiegels das Niedersetzen des Eisens, giefse davon das Cyankalium ab, durch ein vorher erhitztes feines eisernes Sieb in ein mit glatten Wandungen versehenes Gefäfs von Silber, Eisen oder Porcellan, und trenne nach langsamem Erkälten durch ein scharfes Instrument die obere reine Masse vom Bodensatze. CLEMM (*Ann. Pharm.* 61, 250).

Wenn die beiden Salze nicht ganz trocken oder nicht genau im richtigen Verhältniss angewendet werden, so entwickelt sich beim Schmelzen viel Ammoniak. GLASSFORD u. NAPIER (*Phil. Mag. J.* 25, 58).

Wenn man die [mit Eisen gemengte] Masse mit Wasser oder selbst mit Weingeist auszieht, so hält die Lösung wieder etwas Cyaneisenkalium. WITTSTEIN (*Repert.* 65, 364).

6. Man glüht im verschlossenen Tiegel 13 Th. kohlensaures Kali mit 10 Th. Berlinerblau, und zieht die erkaltete Masse mit Weingeist aus. Oder man wirft auf beinah glühendes kohlensaures Kali Cyanquecksilber. F. u. E. RODGERS.

7. Unrein und im Grofsen wird das Cyankalium erzeugt durch Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Kali mit der gleichen oder doppelten Menge von stickstoffhaltigen organischen Körpern, z. B. von getrocknetem Blut, Fleisch, Horn oder Häuten, so wie mit der nach der trocknen Destillation der genannten Substanzen bleibenden stickstoffreichen Kohle in gusseisernen Gefäfsen. Das hierbei durch einen Theil der Kohle aus dem kohlensauren Kali reducirte Kalium vereinigt sich mit einem andern Theil der Kohle und mit Stickstoff der Thiersubstanz zu Cyankalium. Indem man diese Masse mit Wasser auszieht, bleibt eine durch ihre entfärbende Kraft ausgezeichnete Kohle, die *Blutlaugenkohle*, und man erhält eine farblose oder gelbliche Lösung von Cyankalium, die *Blutlauge*, welche aber auch kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Kali, Schwefelkalium, Chlorkalium, Cyaneisenkalium und Schwefelcyankalium, oder wenigstens einige dieser Stoffe enthält. Durch Abdampfen dieser Blutlauge, bis sie halb gesteht, und Ausziehen mit Weingeist erhält man ein etwas reineres Cyankalium.

Verunreinigungen. 1. Mit *kohlensaurem Kali.* Es bleibt beim Auflösen in heifsem Weingeist von 36° Bm zurück, und zeigt dann die alkalische Reaction, das Aufbrausen mit Säure u. s. w. Schüttelt man es mit kaltem 78-procentigen Weingeist, so zerfliefst das kohlensaure Kali zu einer sich zu Boden senkenden Schicht. GEIGER. — 2. Mit *Schwefelkalium.* Es gibt mit Bleisalzen, statt eines weifsen, einen schmutzigen Niederschlag; das beim Zufügen von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure aufsteigende Gas bräunt Bleizuckerpapier. — 3. Mit *schwefelsaurem Kali.* Mit Salzsäure übersättigt, fällt es Barytsalze. — 4. Mit *Chlorkalium.* Mit der doppelten Menge Salpeter und der 10fachen Menge kohlensaurem Kali (welche beide frei von Chlor sind) geglüht, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure übersättigt, fällt es die Silberlösung. — 5. Mit *kieselsaurem Kali.* Es lässt beim Uebersättigen mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser Kieselerde. — 6. Mit *Cyaneisenkalium.* Die Lösung mit wenig Eisenoxydsalz (welches ganz frei von Oxydul ist), dann mit Salzsäure gemischt, liefert Berlinerblau; die Lösung gibt mit Kupfervitriol einen Niederschlag, der bei Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht weifs, sondern röthlich wird. WITTSTEIN. — 7. Mit *Schwefelcyankalium.* Die mit Salzsäure übersättigte Lösung färbt Eisenoxydsalze gelbroth. — 8. Mit *cyansaurem Kali.* Aus der heifsen Lösung des nach der RODGERS'schen Weise erhaltenen Cyankaliums schiefsen Blättchen von cyansaurem Kali an. Wenn der in kochendem Weingeist von

36° Bm lösliche Theil des Cyankaliums mit Säuren Kohlensäure entwickelt, und aus Barytsalzen kohlensauren Baryt fällt, so darf man auf cyansaures Kali schliefsen; doch könnte auch etwas kohlensaures Kali vom Weingeist aufgenommen sein. — 10. Mit *ameisensaurem Kali*. *a*. Das Cyankalium schwärzt sich dann beim Glühen. — *b*. Man leitet durch die wässrige Lösung kohlensaures Gas, bis alle Blausäure ausgetrieben ist, zieht die abgedampfte Masse mit Weingeist aus, dampft ab, und destillirt den trocknen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, wo die Ameisensäure übergeht, die Quecksilber- und Silber-Salze reducirend (IV, 232).

Es lässt sich endlich nach der Weise von GLASSFORD u. NAPIER die Reinheit eines Cyankaliums ausmitteln, wenn man die Menge des darin enthaltenen reinen Cyankaliums bestimmt. Zu diesem Zweck untersucht man, wieviel genau von der Lösung des zu prüfenden Cyankaliums nöthig ist, um den in einer gegebenen Menge neutralen salpetersauren Silberoxyds von bekannter Stärke zuerst erzeugten Niederschlag von Cyansilber wieder zu lösen. Da zur Fällung von 1 At. Silber 1 At. Cyankalium nöthig ist, und zu seiner Wiederauflösung zu Cyansilberkalium noch 1 At. Cyankalium, so zeigt 1 At. gefälltes und wieder aufgelöstes Silber 2 At. Cyankalium an. Hält also die angewendete Silberlösung 108 Th. Silber, so werden dadurch 2 . 65,2 = 130,4 Th. Cyankalium angezeigt.

Eigenschaften. Es krystallisirt nach dem Schmelzen in wasserhellen Würfeln, und aus der wässrigen Lösung in wasserfreien Oktaedern und Cubo-Oktaedern. Es schmilzt bei dunkler Glühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit, wobei die auf nassem Wege erhaltenen Krystalle schwach verknistern. GEIGER. Scheint sich in der Weifsglühhitze unzersetzt zu verflüchtigen. Geruchlos (in feuchtem Zustande nach Blausäure riechend durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure). Schmeckt stark alkalisch und bitter nach Blausäure. Reagirt stark alkalisch; sehr giftig.

2 C	12	18,41
N	14	21,47
K	39,2	60,12
C^2NK	65,2	100,00

Die wässrige Lösung hält sich bei Mittelwärme in verschlossenen Gefäfsen. GEIGER. Beim Kochen dagegen zerfällt sie in Ammoniakgas und in ameisensaures Kali. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 48, 398). GEIGER (*Ann. Pharm.* 1, 54) $C^2NK + 4HO = C^2HKO^4 + NH^3$). — Diese Zersetzung erfolgt anfangs rasch, dann langsam, so dass man das Wasser öfters erneuern muss, um alles Cyankalium zu zersetzen. Auch beim Erhitzen von Cyankalium mit Kalihydrat erhält man anfangs ebenfalls Ammoniak und ameisensaures Kali; aber dieses zersetzt sich dann noch vor dem Glühen in Wasserstoffgas und kohlensaures Kali. PELOUZE. — Daher entwickelt sich auch Ammoniak, wenn man, wie GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 8, 440) schon früher fand, heifses Cyankalium in Wasser löst, oder kaltes Cyankalium in heifsem Wasser.

Beim Einkochen der Lösung an der Luft verflüchtigt sich mehr Blausäure, und es bleibt mehr kohlensaures als ameisensaures Kali. GEIGER. — Bei Mittelwärme geht das gelöste oder feuchte Cyankalium an der Luft unter allmäliger Aufnahme von Kohlensäure und Entwicklung von Blausäure in kohlensaures Kali über.

Das Cyankalium verpufft heftig beim Erhitzen mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali.

Das Cyankalium nimmt unter verschiedenen Umständen 2 At. Sauerstoff auf, und geht dadurch in cyansaures Kali über. So beim Schmelzen an der Luft, jedoch nur sehr langsam; schneller beim Schmel-

zen mit Manganhyperoxyd, arseniger Säure, Antimonoxyd, antimoniger Säure, Zinnoxyd, Bleioxyd, Eisenoxydoxydul und Eisenoxyd, Kupferoxyd (unter Feuerentwicklung). Das Manganhyperoxyd wird dabei zu Oxydul reducirt, die übrigen Oxyde zu Metall. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 41, 289). — Beim Schmelzen des Cyankaliums mit schwefelsaurem Kali erhält man cyansaures Kali und Schwefelkalium. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 38, 31). $KO,SO^3 + 2KCy = KS + 2KCyO^2$. [Bei gelindem Schmelzen ist die Zersetzung sehr unvollständig.] — Auch auf nassem Wege kann das Cyankalium reducirend wirken; so fällt es aus wässrigem Alloxan nach einigen Stunden dialursaures Kali. LIEBIG.

Das Cyankalium geht beim Schmelzen mit Schwefel in Schwefelcyankalium über, PORRET, und eben so beim Erhitzen mit Schwefelantimon oder Schwefelzinn, unter Ausscheidung der geschmolzenen Metalle, LIEBIG. — Im wässrigen Cyankalium löst sich der Schwefel nicht auf, das Selen leicht, schon bei Mittelwärme. WIGGERS (*Ann. Pharm.* 29, 319).

Das wässrige Cyankalium nimmt beim Kochen viel Iod auf, zu einer erst braunen, dann farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Iodcyan gesteht. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 50, 355). Wohl so: $KCy + 2J = KJ + CyJ$. — Es nimmt Iodstickstoff ohne alle Gasentwicklung auf; die farblose Lösung, im Vacuum verdunstet, liefert eine krystallisch körnige, sehr zerfliefsliche Masse, deren Lösung nach Iodoform riecht, und mit Aetzsublimat einen gelben Niederschlag erzeugt. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* 69, 78).

Das Cyankalium zerfliefst an der Luft, und löst sich sehr reichlich in Wasser. Dieselbe Lösung erhält man durch Zufügen von Blausäure zu wässrigem Kali, bis es nicht mehr die neutrale salzsaure Bittererde fällt. ITTNER.

Das Cyankalium löst sich fast gar nicht in absolutem Weingeist, in 80 Th. kochendem Weingeist von 95 Procent, etwas reichlicher in 78-procentigem und reichlich in 35-procentigem Weingeist; aus seiner wässrigen Lösung wird es durch 95-procentigen gefällt. GEIGER.

Das wässrige Cyankalium löst mehrere schwere Metalle auf, unter Bildung von Kali und einer Verbindung des unzersetzt bleibenden Cyankaliums mit dem neuen Cyanmetall; und zwar löst es Zink, Eisen, Nickel und Kupfer auch bei abgehaltener Luft, unter Entwicklung von Wasserstoffgas; dagegen Kadmium, Silber und Gold blofs bei Zutritt von Luft, deren Sauerstoff an einen Theil des Kaliums tritt. Auf Zinn, Quecksilber und Platin wirkt es gar nicht ein. ELSNER (*J. pr. Chem.* 37, 441). — $2KCy + Zn + HO = KCy,ZnCy + H + KO$; — und $2KCy + Cd + O = KCy,CdCy + KO$.

Aeltere Angaben über das Cyankalium s. bei RICHTER (*über d. N. Gegenst. d. Chem.* 11, 46); BUCHOLZ (*A. Gehl.* 1, 406); PROUST (*N. Gehl.* 3, 549); ITTNER (in *Dessen Werk über die Blausäure* S. 35).

Cyan-Natrium. $NaCy = C^2NNa$. — Lässt sich, wie das Cyankalium, nach den Weisen 2, 3, 5 und 6 bereiten, doch muss man bei Weise 5 etwas stärker als bis zum Dunkelrothglühen erhitzen,

und bei Weise 6 auf 10 Th. Berlinerblau nur 10 Th. trocknes kohlensaures Natron anwenden. Die geglühte Masse wird mit kochendem Weingeist ausgezogen, aus welchem das Cyannatrium krystallisirt. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* 4, 94). — Die wässrige Lösung, die sich auch durch Mischen von wässrigem Natron mit Blausäure erhalten lässt, liefert beim Abdampfen zuerst Krystalle, und gerinnt dann zu einer Salzmasse. ITTNER.

Cyan-Baryum. BaCy = C^2NBa. — Lässt sich trocken erhalten durch Glühen des Cyaneisenbaryums bei abgehaltener Luft, BERZELIUS (*Lehrb.*); in wässriger Lösung durch Zufügen von Blausäure zu Barytwasser, bis es nicht mehr die neutrale salzsaure Bittererde fällt, ITTNER. Die Lösung reagirt alkalisch, wird durch Kohlensäure zersetzt, SCHEELE, und entwickelt beim Kochen Ammoniak und Kohlensäure [?], unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt und kleinen Tafeln von blausaurem [ameisensaurem?] Baryt. ITTNER. — Das Cyanbaryum löst sich leicht in Wasser, und auch ziemlich leicht in kochendem rectificirten Weingeist. F. u. E. RODGERS.

Cyan-Calcium. Wird in wässriger Lösung oder als blausaurer Kalk erhalten durch Sättigen der wässrigen Blausäure mit Kalkhydrat und Filtriren. Den hierbei durch das Wasser gelösten überschüssigen Kalk fällt SCHEELE durch eine angemessene Menge wässriger Kohlensäure; ITTNER und SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 67) dagegen fügen zum Filtrat noch so viel Blausäure, bis es neutrale salzsaure oder schwefelsaure Bittererde nicht mehr fällt. — Kohlensäure fällt aus der Lösung den Kalk. SCHEELE. Bei der Destillation lässt sie die Blausäure übergehen, während der Kalk bleibt, SCHEELE; sie entwickelt beim Kochen Blausäure und Kohlensäure, und lässt kohlensauren Kalk. ITTNER.

Cyan-Magnium, wässriges. — Wässrige Blausäure löst leicht das frischgefällte Bittererdehydrat, langsam die gebrannte Bittererde. Die Lösung wird durch die Kohlensäure der Luft, so wie durch Kalilauge oder Kalkwasser gefällt. SCHEELE.

Cyan-Cerium. — Cyankalium erzeugt in Ceroxydulsalzen einen weifsen schleimigen Niederschlag, welcher schnell, unter Entwicklung von Blausäure, in Ceroxydulhydrat übergeht. BERINGER (*Ann. Pharm.* 42, 139).

Cyan-Yttrium. — Die Lösung des Yttererdehydrats in wässriger Blausäure gibt beim Abdampfen weifse efflorescirende Warzen, leicht in Wasser und Weingeist löslich. BERLIN.

Das *Alaunerdehydrat* löst sich nicht in wässriger Blausäure, SCHEELE; bei der Fällung eines Alaunerdesalzes durch Cyankalium fällt das Alaunerdehydrat frei von Blausäure nieder, ITTNER.

Cyan-Titan? — Fällt man die Lösung des rohen Platinerzes in Salpetersalzsäure durch Cyanquecksilber, so fällt mit dem Cyan-Palladium und -Kupfer zugleich Cyantitan nieder. Beim Glühen dieses Niederschlags in einer Retorte sublimirt sich Cyantitan [oder unreines Chlortitan?] als eine grauweifse Masse, welche sich leicht in Wasser löst, und dann durch Ammoniak weifs, durch Galläpfeltinctur gelbroth gefällt wird, und mit Zinn und Salzsäure eine violette Färbung gibt. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 16).

Cyan-Vanad. — Durch Digestion von Vanadoxydhydrat mit wässriger Blausäure bei abgehaltener Luft erhält man eine dunkelbraune gallertartige Masse, welche sich waschen und trocknen lässt, ohne grün zu werden. Sie löst sich in wässrigem Cyankalium, aber die Lösung entwickelt beim Verdunsten an der Luft fortwährend Blausäure und lässt vanadsaures Kali. Berzelius (*Pogg.* 22, 26).

Einfach-Cyanchrom. CrCy. — Man giefst die Lösung des Einfachchlorchroms, CrCl, in ausgekochtem Wasser sogleich in wässriges Cyankalium. Der weifse Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Cyankalium. Beim Waschen oxydirt er sich schnell zu einer graugrünen Verbindung von Chromoxyd und Anderthalbcyanchrom. (*Berzelius Lehrbuch.*)

Anderthalb-Cyanchrom. Cr^2Cy^3. — Durch Fällung eines Chromoxydsalzes mittelst Cyankaliums. — Tröpfelt man neutrales Anderthalbchlorchrom in wässriges Cyankalium, so entsteht ein hell blaugrauer Niederschlag, der sich im überschüssigen Cyankalium nicht löst; tröpfelt man umgekehrt das Cyankalium in das Anderthalbchlorchrom, so löst sich der Niederschlag anfangs im Ueberschusse des letzteren; bei weiterem Zusatz von Cyankalium wird er in der Kälte bleibend, löst sich aber in der Wärme; aber bei noch mehr Cyankalium wird alles Chrom gefällt. Eben so verhält sich der Chromkalialaun, nur dass das Gemisch sogleich grün wird.

Der anfangs weifse Niederschlag vereinigt sich bald zu einer blaugrauen Masse, die nach dem Waschen und Trocknen etwas dunkler wird. — Tröpfelt man verdünntes Cyankalium in weingeistiges Anderthalbchlorchrom, so ist der Niederschlag gallertartig und dunkel violett, und nach dem Trocknen schwarz, von muschligem Bruche und blaugrauem Pulver.

Das Anderthalbcyanchrom, in einem Strom von Wasserstoffgas bei ungefähr 200° getrocknet, wobei es stark zusammenschrumpft, lässt sich hierauf in Wasserstoffgas ohne Zersetzung anhaltend roth glühen. Es löst sich hierauf (bis auf wenig Zersetzungsproduct) in kochender Salzsäure mit grüner Farbe, daraus durch Ammoniak wieder mit seiner blaugrauen Farbe fällbar. Das frisch gefällte Anderthalbcyanchrom löst sich auch in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, mit grüner Farbe, aus welchen Lösungen Aether nichts ausscheidet. Heifse Kalilauge zersetzt die Verbindung in Chromoxyd und Anderthalbchromkalium. (*Berzelius Lehrb.*)

Wässriges Cyankalium gibt mit schwefelsaurem Chromoxydkali bei Mittelwärme unter einigem Freiwerden von Blausäure einen grauweifsen Niederschlag, welcher später dunkelgrün wird, und, in Salpetersäure gelöst, aus Silberlösung Cyansilber fällt. F. u. E. Rodgers. — Wird der Niederschlag, welcher das Ansehen des Chromoxydhydrats hat, gut gewaschen, so fällt seine salpetersaure Lösung nicht das Silber. Rammelsberg (*Pogg.* 42, 141).

Anderthalbcyanchromblausäure. $3HCy,Cr^2Cy^3=C^6N^3H^3,C^6N^3Cr^2$. *Chromidcyanwasserstoffsäure, Acide chromocyanhydrique.* — Man leitet durch in Wasser vertheiltes Anderthalbcyanchromsilber Hydrothiongas, filtrirt vom Schwefelsilber ab, und verdunstet im Vacuum. — Krystallisch, röthet stark Lackmus, und zersetzt die kohlensauren Salze. Böckmann.

Anderthalb-Cyan-Chrom-Kalium. $3KCy,Cr^2Cy^2=C^6N^3K^3,C^6N^3Cr^2$.

— Die Lösung des Chromoxydhydrats in wässrigem Kali, welches mit Blausäure übersättigt ist, färbt sich an der Luft braunroth, und liefert, durch Umkrystallisiren zu reinigende, Krystalle. Diese sind gelb, von der Form des Anderthalbcyaneisenkaliums. Böckmann (*Liebig Chim. organ.* 1, 174).

Dieses Salz entsteht auch beim Uebersättigen eines Chromoxydsalzes mit viel Cyankalium, bis sich in der Wärme der Niederschlag wieder mit gelber Farbe gelöst hat. Haidlen u. Fresenius. — Digerirt man das gewaschene noch feuchte Anderthalbcyanchrom mit wässrigem Cyankalium in einer damit gefüllten und verschlossenen Flasche im Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit langsam tief gelb, ohne dass sich das Cyanchrom löst. Man erhält die Verbindung am besten, wenn man das rothe Pulver von Anderthalbchlorchromkalium mit wässrigem Cyankalium so lange bei 80 bis 90° digerirt, bis sich das ausgeschiedene Anderthalbcyanchrom gelöst hat, zum Filtrat Weingeist in kleinen Antheilen fügt, so lange sich eine weiche gelbe Masse absetzt (später fallen weifse Flocken von Cyankalium nieder), die für sich gesammelte gelbe Masse in sehr wenig Wasser löst, und die gelbe Masse an der Luft verdunsten lässt. Hier krystallisirt das Anderthalbcyanchromkalium undeutlich, mit blaugrauem Anderthalbcyanchrom gemengt, von dem es durch Lösen in Wasser getrennt wird. Die gelbe Lösung setzt beim Abdampfen für sich an der Luft violettes Anderthalbcyanchrom ab, beim Abdampfen mit wenig Salmiak, unter Entwicklung von blausaurem Ammoniak, blaugraues. (*Berzelius Lehrb.*)

Das frisch gefällte *Uranoxydulhydrat* löst sich nicht in wässriger Blausäure; wässriges Cyankalium gibt mit Einfachchloruran unter Freiwerden von Blausäure einen schwarzen Niederschlag von Oxydul, welcher frei von Blausäure ist. Rammelsberg (*Pogg.* 59, 2).

Anderthalb-Cyan-Uran? Cyankalium fällt die Uranoxydsalze gelbweifs, Proust; der Niederschlag ist schön gelb, und löst sich in Salpetersäure. F. u. E. Rodgers. — Auch löst er sich höchst wenig in überschüssigem Cyankalium zu einer blassgelben Flüssigkeit, welche durch Blausäure dunkler gelb wird, aber den Geruch nach Blausäure behält. F. u. E. Rodgers. Die Lösung des Niederschlags im Cyankalium wird durch Erwärmen befördert; die gelbe Flüssigkeit wird durch Säure nicht gefällt. Haidlen u. Fresenius. vgl. auch Wittstein (*Repert.* 63, 314).

Einfach-Cyan-Mangan. MnCy. — Cyankalium gibt mit den Manganoxydulsalzen einen graugelben, Ittner, gelben, Proust, gelbweifsen, Wittstein, graugrünen, Rammelsberg, schwach röthlich weifsen, Gm., voluminosen Niederschlag. — Er bräunt sich schnell an der Luft. Rammelsberg (*Pogg.* 42, 117). Er wird durch stärkere Säuren zersetzt, und löst sich in blausauren Alkalien. Ittner.

Sechsfünftel-Cyan-Mangan. $Mn^5Cy^6 = C^6N^3Mn^3, C^6N^3Mn^2$. — Der rothgelbe Niederschlag, welchen Anderthalbcyanmangankalium mit Manganoxydulsalzen erzeugt. Rammelsberg.

Anderthalb-Cyan-Mangan. $Mn^2Cy^3 = C^6N^3Mn^2$. — Nur in Verbindung mit andern Cyanmetallen bekannt.

Einfach-Cyan-Mangan-Kalium. — Die braunrothe Lösung des Einfachcyanmangans in Cyankalium lässt ersteres bei mäfsigem Säurezusatz wieder fallen; der Luft dargeboten geht sie unter Abscheidung von Manganoxydhydrat in die folgende Verbindung über. Frisch gefälltes Schwefelmangan löst sich schwierig und sparsam in erwärmtem wässrigem Cyankalium zu einer blassgelbrothen Flüssigkeit, welche Schwefelkalium und Einfachcyanmangankalium enthält. Haidlen u. Fresenius (*Ann. Pharm.* 43, 132).

Anderthalb-Cyan-Mangan-Kalium. $3KCy,Mn^2Cy^3 = C^6N^3K^3, C^6N^3Mn^2$. — Man lässt eine Lösung des Einfachcyanmangans in wässrigem Cyankalium an der Luft zum Krystallisiren verdunsten. — 1. Man digerirt kohlensaures Manganoxydul mit wässrigem Cyankalium und Blausäure an der Luft, oder löst bei freiem Luftzutritt den aus schwefelsaurem Manganoxydul durch Cyankalium erhaltenen Niederschlag in wässrigem Cyankalium, und verdunstet behutsam das röthliche Filtrat. Gm. — 2. Man versetzt concentrirtes essigsaures Manganoxydul mit viel Blausäure, neutralisirt dann durch Kali, dampft das farblose oder blassgelbe Filtrat, welches Einfachcyanmangan hält, bei gelinder Wärme ab, wobei es plötzlich (selbst bei abgehaltener Luft, also vielleicht unter Wasserstoffgasentwicklung), unter Fällung von schwarzen Manganoxydhydrat, zu einer rothbraunen Lösung des Anderthalbcyanmangankaliums wird, filtrirt und verdunstet zum Krystallisiren. Rammelsberg. — Das frisch gefällte Einfachcyanmangan löst sich nur wenig in wässrigem Cyankalium, aber nachdem es sich an der Luft dunkler gefärbt hat, reichlich, und diese Lösung liefert beim Abdampfen lange Nadeln. Balard.

Braunrothe Nadeln, Gm., von der Form des Anderthalbcyaneisenkaliums, Rammelsberg. — Sie bräunen sich an der Luft; ihre rothe wässrige Lösung trübt sich an der Luft und setzt das Mangan allmälig als schwarzes Oxydhydrat ab, schneller bei wiederholtem Auflösen und Abdampfen. Gm. (dieses Handbuchs Aufl. 2, II, 1694). — Die Krystalle zersetzen sich über 200° unter Schwärzung, entwickeln etwas Blausäure und lassen einen braunrothen alkalischen Rückstand; Säuren entwickeln aus dem Salze Blausäure; Alkalien sind ohne Wirkung; Hydrothionammoniak fällt nur sehr langsam einen Theil des Mangans. Rammelsberg (*Pogg.* 42, 117). — Die Krystalle werden durch Wasser oder Weingeist zersetzt, und müssen daher in wässrigem Cyankalium gelöst werden. Balard (*Compt. rend.* 19, 919).

	Krystallisirt		Rammelsberg
3 K	117,6	35,68	35,44
2 Mn	56	16,99	16,54
6 Cy	156	47,33	
$C^6N^3K^3,C^6N^3Mn^2$	329,6	100,00	

Blausaurer Kalk fällt aus salzsaurem *Antimonoxyd* unter Freiwerden der Blausäure reines Oxyd, Scheele; eben so Cyankalium; Dreifachschwefelantimon löst sich in kochendem wässrigen Cyankalium langsam, Fünffachschwefelantimon leicht, daraus durch Säuren unverändert fällbar. Haidlen u. Fresenius. — Auch aus *Wismuthoxydsalzen* erhält man durch Fällung mit blausauren Alkalien kein Cyanwismuth, sondern Wismuthoxyd. Scheele, und Haidlen u. Fresenius. Das Schwefelwismuth löst sich nicht in wässrigem Cyankalium.

Cyan-Zink. ZnCy. — Selbst das durch Verbrennen erhaltene Zinkoxyd verwandelt sich in wässriger Blausäure in Cyanzink. Blausaure Alkalien fällen aus den Zinkoxydsalzen weifses Cyanzink, Scheele, und freie Blausäure aus essigsaurem Zinkoxyd, Wöhler.

Darstellung. 1. Durch Zusammenbringen von Zinkoxyd mit Blausäure. — Man destillirt 2 Th. Blutlaugensalz mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure, und fängt die Blausäure in einer gut abgekühlten Vorlage auf, welche 1 Th. Zinkblumen mit Wasser hält, und öfters geschüttelt wird; wenn der Geruch nach Blausäure nicht mehr verschwindet, so ist das Oxyd gesättigt. Corriol u. Berthemot (*J. Pharm.* 16, 444; auch *Br. Arch.* 35, 152; auch *Repert.* 36, 106). Eben so gut lässt sich Zinkoxyd

mit wässriger Blausäure schütteln. — 2. Man fällt essigsaures Zinkoxyd durch Blausäure. Hierbei fällt nur die Hälfte des Zinkoxyds als Cyanzink nieder, weil die überschüssig werdende Essigsäure die weitere Fällung hindert. Daher muss man die Essigsäure wiederholt durch kleine Mengen von kohlensaurem Kalk abstumpfen. CORRIOL u. BERTHEMOT. — Statt des essigsauren Zinkoxyds dient auch ein Gemisch von Zinkvitriol und essigsaurem Kali. BETTE (*Ann. Pharm.* 31, 214). — 3. Man fällt ein Zinkoxydsalz durch ein blausaures Alkali. Dieses darf kein Cyaneisenkalium, noch auch kohlensaures oder cyansaures Alkali halten, wenn nicht zugleich Cyaneisenzink oder kohlensaures Zinkoxyd niederfallen soll. — BETTE leitet den aus 17 Th. Blutlaugensalz, 17 Th. Vitriolöl und 32 Wasser entwickelten Blausäuredampf in eine Vorlage, welche 24 Th. wässriges Ammoniak von 0,97 spec. Gew. hält, fällt durch das erhaltene blausaure Ammoniak die Lösung von 18 Th. Zinkvitriol in 48 Th. Wasser, und wäscht das gefällte Cyanzink, nach dem Trocknen 7 Th. betragend. — O. HENRY (*J. Pharm.* 15, 57) fällt Zinkvitriol durch das aus Blutlaugensalz durch Glühen erhaltene und in Wasser gelöste Cyankalium. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 67) fällt salz- oder salpetersaures Zinkoxyd durch blausauren Kalk, nach der (IV, 334) von Ihm angegebenen Weise bereitet. Er wäscht nur so lange, als das Ablaufende noch Zink hält, weil der Niederschlag sonst immer basischer wird, indem das Wasser Blausäure aufnimmt, und Zinkoxyd beim Niederschlage lässt, und trocknet den lockern Niederschlag, wobei sich ebenfalls Blausäure entwickelt. Dem Cyanzink ist daher auch um so mehr Zinkoxyd beigemischt, aus je verdünnteren Lösungen es gefällt wurde. So hält der aus concentrirten Lösungen erhaltene Niederschlag 88,90 Proc. Cyanzink, 9,06 Zinkoxyd und 2,04 Wasser; der Niederschlag aus Lösungen der 2 sich fällenden Salze in der 40-fachen Wassermenge erhalten: 54,40 Cyanzink, 37,32 Zinkoxyd und 8,25 Wasser. Von Kohlensäure zeigt sich der Niederschlag frei, wenn er schnell getrocknet wurde, und dem etwa angewendeten Cyankalium kein kohlensaures Kali beigemengt war. SCHINDLER. — Nach RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 114) dagegen ist das Cyanzink wasserfrei und hält 55,76 Proc. Zink.

Schneeweifses geschmackloses Pulver.

Das Cyanzink, in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, entwickelt fast nur so lange Cyangas, als noch Wasser entweicht, zersetzt sich dann nur noch wenig, und lässt ein schwarzes Gemenge von Cyanzink, Zinkkörnern und Kohle. SCHINDLER. — Gut getrocknetes Cyanzink ist nach 4monatlichem Aufbewahren fest zusammengebacken, riecht stark nach Ammoniak, schmeckt süfslich, hinterher metallisch, und entwickelt beim Erhitzen 5 Proc. Ammoniak; also scheint sich Cyanzinkammonium gebildet zu haben. SCHINDLER. — Das Cyanzink löst sich in kalten verdünnten stärkeren Säuren (selbst in Essigsäure, HAIDL. u. FRES.) unter Entwicklung von Blausäure. SCHEELE. Es wird bei längerem Kochen mit Quecksilberoxyd nur theilweise zersetzt. CORRIOL u. BERTHEMOT. — Es löst sich nicht in Wasser und Weingeist. Es löst sich in wässrigem Ammoniak oder Kali zu Gemischen von Zinkoxydalkali und Cyanzink-Ammonium oder -Kalium. $2ZnCy + 2KO = KO,ZnO + KCy,ZnCy$. — Auch löst es sich in kohlensaurem Ammoniak, und beim Erwärmen auch in andern Ammoniaksalzen. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 314). — Es löst sich leicht in blausauren Alkalien.

Cyan-Zink-Ammonium. $NH^4Cy,ZnCy$. — 1. Man lässt die Lösung des Cyanzinks in wässrigem Ammoniak [oder in blausaurem Ammoniak] zum Krystallisiren verdunsten. — 2. Man leitet den aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure entwickelten Blausäuredampf

in eine Vorlage, welche wässriges Ammoniak mit Zinkoxyd hält, und dampft das Filtrat ab.

Farblose rhombische Säulen (nur wenig von quadratischen abweichend), mit abgestumpften Seitenkanten. Die Krystalle verwittern an der Luft, und riechen stark nach Blausäure und Ammoniak. Sie entwickeln beim Erhitzen blausaures Ammoniak und lassen nach dem Glühen einen Rückstand, welcher beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt, also noch Ammoniak [Cyanzink] enthält. Beim Glühen an der Luft lassen sie Zinkoxyd. Sie lösen sich unvollständig in Wasser, unter Ausscheidung von Cyanzink; mit Säuren entwickeln sie Blausäure. Sie lösen sich völlig in wässrigem Ammoniak, und sehr wenig in Weingeist von 40° Bm. CORRIOL u. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 16, 444).

Cyan-Zink-Kalium. KCy,ZnCy. — Bildet sich bei der Lösung von Zinkoxyd oder kohlensaurem Zinkoxyd in mit Blausäure versetztem wässrigen Cyankalium. GM. Das frisch gefällte Schwefelzink löst sich in wässrigem Cyankalium, neben Schwefelkalium, dieselbe Verbindung erzeugend. HAIDLEN u. FRESENIUS. — Man löst Cyanzink in wässrigem Cyankalium, oder Zinkoxyd oder kohlensaures Zinkoxyd in mit Blausäure versetzten Cyankalium oder in mit Blausäure versetztem kohlensauren Kali. — Das Verhältnifs muss ein solches sein, dass die Flüssigkeit nur schwach nach Blausäure riecht, und kaum alkalisch reagirt. Die Kohlensäure wird dabei unter lebhaftem Aufbrausen ausgetrieben. Man kann 40,2 Th. (1 At.) Zinkoxyd mit 69,2 Th. (1 At.) kohlensaurem Kali und mit Wasser unter häufigem Schütteln so lange mit Blausäure versetzen, bis diese ihren Geruch behält und das Oxyd gelöst ist. Die aus der Lösung durch Abdampfen und Erkälten erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Bald wasserhelle, bald trübe grofse regelmäfsige Oktaeder, in der Hitze unter Verknistern, aber ohne Zersetzung zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzbar. Luftbeständig. Reagirt, in Wasser gelöst, schwach alkalisch. GM. (*Handb.* Aufl. 2, II, 1693). Von eigenthümlich süfsem Geschmack. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 70). Die wässrige Lösung riecht schwach nach Blausäure. Kleine Mengen von Salz-, Schwefel- oder Essig-Säure fällen aus ihr Cyanzink, welches sich in gröfseren Mengen derselben allmälig unter Zersetzung löst. Hydrothiongas fällt daraus nur wenig Schwefelzink. Die warme wässrige Lösung riecht schwach nach Blausäure. GM. — Die Lösung gibt blofs mit concentrirtem Chlorbaryum einen Niederschlag, der sich schwierig in Wasser löst; der mit Chlorcalcium erhaltene Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss desselben; Kobaltsalze werden blass ziegelroth, Nickelsalze grünweifs und Aetzsublimat weifs gefällt, ohne dass hierbei Blausäuregeruch bemerkt wird. Also sind diese Niederschläge wohl Verbindungen von Cyanzink mit einem andern Cyanmetall. GM. Aber bei der Fällung von Alaun, salzsaurem Titanoxyd, Chromoxyd und Eisenoxyd und bei der von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird die Blausäure frei, und der Niederschlag besteht blofs aus Oxyd oder dessen Hydrat. Kupfervitriol gibt einen braungelben Niederschlag, welcher Cyan entwickelt, also wohl Gemeng von Cyankupfer und Cyanzink. GM. — Der Niederschlag mit Bleizucker ist ein weifses Pulver, aus welchem Essigsäure Bleioxyd löst, während Cyanzink bleibt, also vielleicht ZnCy,PbO. SAMSELIUS (*Berzelius Jahresber.* 20, 152). — Wein-

säure fällt aus der wässrigen Lösung Weinstein; also entsteht wohl eine Zinkblausäure HCy,ZnCy. F. u. E. RODGERS. — Das Cyanzinkkalium löst sich leicht in kaltem, nicht viel reichlicher in heifsem Wasser. GM.

	Getrocknete Krystalle		RAMMELSBERG	SCHINDLER
K	39,2	31,77	32,15	31,3
Zn	32,2	26,09	25,91	26,0
2 Cy	52	42,14		42,4
KCy,ZnCy	123,4	100,00		99,7

Meine Analysen geben ähnliche Resultate. Die Krystalle halten kein gebundenes, sondern blofs Verknisterungswasser, nach SCHINDLER 2—3 Proc., nach m. Versuchen blofs $^1/_3$ Proc. betragend. RAMMELSBERG (*Pogg.* 38, 371) hatte die Krystalle bei 200° getrocknet.

Dieses Salz ist wegen seiner unveränderlichen Zusammensetzung und der Leichtigkeit, mit welcher Säuren daraus Blausäure entwickeln, zur medicinischen Anwendung statt der Blausäure zu empfehlen.

Cyan-Zink-Natrium. NaCy,2ZnCy. — Wie die Kaliumverbindung zu bereiten. Krystallisirt erst bei starker Concentration, in weifsen glänzenden Blättchen, die bei 200° ihr Krystallwasser, welches 22,79 Proc. (5 At.) beträgt, völlig verlieren. Viel leichter in Wasser löslich, als das Kaliumsalz. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 112).

	Entwässert		RAMMELSBERG, bei 200°
Na	23,2	14,01	14,79
2 Zn	64,4	38,89	37,89
3 Cy	78	47,10	
NaCy,2ZnCy	165,6	100,00	

Cyan-Zink-Baryum. — Die Kaliumverbindung fällt aus essigsaurem Baryt ein weifses, sehr schwer in Wasser lösliches Pulver, welches kein Wasser hält, und welches zu sein scheint: BaCy,2ZnCy; doch findet sich darin $^1/_2$ Proc. Kalium. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 113). vgl. SAMSELIUS (*Berzelius Jahresber.* 20, 152).

Cyan-Zink-Calcium. — Durch Behandeln von Cyanzink mit blausaurem Kalk; ziemlich löslich. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 70).

Anderthalb-Cyan-Chrom-Zink. — Anderthalbcyanchromkalium gibt mit Zinksalzen einen weifsen, nach dem Trocknen hellblaugrauen Niederschlag. (*Berzelius Lehrb.*)

Anderthalb-Cyan-Mangan-Zink. Das Anderthalbcyanmangankalium fällt die Zinksalze rosenroth. BALARD.

Cyan-Kadmium. CdCy. — Wegen der Löslichkeit des Cyankadmiums in Wasser werden die Kadmiumsalze durch blausaure Alkalien nicht gefällt. — Man löst gut gewaschenes frisch gefälltes Kadmiumoxydhydrat in Blausäure, und dampft das Filtrat bei gelinder Wärme zum Krystallisiren ab. — Weifse, luftbeständige Krystalle, kein Wasser haltend, welche sich bei 200° noch nicht verändern, aber bei stärkerem Erhitzen an der Luft sich braun und schwarz färben, und mit einem starken Anfluge von Oxyd umgeben. RAMMELSBERG (*Pogg.* 38, 364).

Nach WITTSTEIN gibt Cyankalium mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd einen weifsen, in warmem Ammoniak, nicht in Ammoniaksalzen löslichen Niederschlag; nach HAIDLEN u. FRESENIUS einen gelbweifsen von Cyankadmium. [Auch ich erhielt mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd durch Cyankalium einen starken weifsen Niederschlag, in überschüssigem Cyankalium löslich. Wo-

durch unterscheidet sich dieser Niederschlag von der löslichen Verbindung RAMMELSBERGS ?]

			RAMMELSBERG
Cd	56	68,29	67,26
Cy	26	31,71	
CdCy	82	100,00	

Cyan-Kadmium-Kalium. KCy,CdCy. — Durch Abdampfen und Erkälten eines Gemisches von essigsaurem Kadmiumoxyd und Cyankalium. Farblose stark glänzende regelmäfsige Oktaeder, ganz den Zinksalzen gleichend; luftbeständig; von metallischem und Blausäure-Geschmack. Die Krystalle verlieren bei 200° 0,6 bis 3,1 Proc. mechanisch eingeschlossenes Wasser, und schmelzen bei stärkerem Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer grauen Krystallmasse erstarrt. RAMMELSBERG.

Krystallisirt			RAMMELSBERG, bei 200°
K	39,2	26,63	26,58
Cd	56	38,04	37,27
2 Cy	52	35,33	
KCy,CdCy	147,2	100,00	

Bei abgehaltener Luft über den Schmelzpunct erhitzt, zersetzt es sich sehr langsam; aber an der Luft entwickelt es braune Nebel von Kadmiumoxyd, setzt an die Wandungen metallisches Kadmium ab, und lässt einen kohligen alkalischen Rückstand. — Vitriolöl wirkt heftig ein. Verdünnte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure entwickelt schon bei Mittelwärme die Blausäure. Hydrothion fällt aus der wässrigen Lösung das Kadmium völlig als sehr fein vertheiltes gelbes Sckwefelkadmium, welches mit der Flüssigkeit durchs Filter geht, wenn man sie nicht mit einer stärkeren Säure versetzt, oder längere Zeit hinstellt. Salzsaurer Baryt, Strontian oder Kalk gibt damit einen weifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag; schwefelsaures Manganoxydul: weifse, sich bald bräunende Flocken; — Brechweinstein oder salpetersaures Wismuthoxyd: einen weifsen Niederschlag; — schwefelsaures Zinkoxyd: einen weifsen, in Säuren löslichen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen auf 1 Th. Kadmium gegen 4 Th. Zink hält; — und Kupfervitriol, unter Entweichen von Cyangas, einen bräunlichweifsen Niederschlag. — Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt die Lösung metallisches Quecksilber; die Goldlösung wird dadurch unter Entweichen von Cyangas, aber ohne Fällung entfärbt. — Aus Alaun und schwefelsaurem Eisenoxyd fällt die Lösung die Oxydhydrate unter Freiwerden von Blausäure. — Keine Reaction zeigt sie mit Ammoniak, Kali, Bittersalz und Aetzsublimat. — Das Cyankadmiumkalium löst sich in 3 Th. kaltem, in 1 Th. kochendem Wasser, und nicht merklich in absolutem Weingeist. RAMMELSBERG (*Pogg.* 38, 366).

Anderthalb-Cyan-Mangan-Kadmium. — Die Kadmiumsalze werden durch Anderthalbcyanmangankalium rosenroth gefällt. BALARD.

Beim Fällen von Zinnoxydul- oder Zinnoxyd-Salzen mittelst blausauren Kalks oder Kalis erhält man kein Cyanzinn, sondern Oxydul- oder Oxydhydrat. SCHEELE, ITTNER. Doch bleibt im blausauren Kali etwas Zinn gelöst; auch löst sich Einfachschwefelzinn ein wenig in kochendem Cyankalium, durch Salzsäure fällbar; und auch Zweifachschwefelzinn, unter Ausscheidung von Zinnoxydhydrat. HAIDLEN u. FRESENIUS.

Cyan-Blei. PbCy. — Blausaurer Kalk gibt mit Bleizucker einen weifsen, weder in Wasser noch in blausaurem Kalk, aber in

Salpetersäure, unter Entwicklung von Blausäure, löslichen Niederschlag. SCHEELE. Auch Blausäure gibt mit Bleizucker einen weifsen dicken Niederschlag, welcher sich sehr wenig in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem löst, welches jedoch einen Theil, blassroth gefärbt, zurücklässt. F. u. E. RODGERS. — Auch das salpetersaure Bleioxyd wird durch Blausäure gefällt. Der weifse Niederschlag gibt mit wässrigem Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak trübe Gemische, mit heifsem wässrigen salzsauren oder bernsteinsauren eine klare, sich beim Erkalten trübende Lösung. WITTSTEIN. — Das Cyanblei entwickelt, bei abgehaltener Luft geglüht, Stickgas, und lässt ein Gemisch [oder Gemenge] von Blei und Kohle, welches, wenn die Hitze nicht zu stark war, pyrophorisch ist. BERZELIUS. — Es wird, in Wasser vertheilt, durch Chlor in Chlorblei und freies Cyan zersetzt, wobei kein Chlorcyan entsteht, so lange noch Cyanblei unzersetzt ist. LIEBIG (*Pogg.* 15, 571). — Es wird schon durch kalte verdünnte Schwefelsäure unter Blausäureentwicklung zersetzt. GM.

Anderthalb-Cyan-Chrom-Blei? — Das Anderthalbcyanchromkalium fällt nicht das salpetersaure Bleioxyd, aber den Bleiessig, mit weifser Farbe, BÖCKMANN; es gibt mit Bleisalzen einen weifsen, nach dem Trocknen hellblaugrauen Niederschlag (*Berzelius Lehrb.*).

Anderthalb-Cyan-Mangan-Blei? — Das Anderthalbcyanmangankalium fällt die Bleisalze braun. RAMMELSBERG.

Cyan-Zink-Blei. — Aus Bleisalzen fällt Cyanzinkkalium ein weifses Pulver, welches frei von Kalium ist, und 2 At. Cyanzink auf 1 At. Cyanblei zu enthalten scheint. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 114).

Cyan-Kadmium-Blei. — Bleizucker gibt mit Cyankadmiumkalium einen weifsen Niederschlag, vor dem Auswaschen 18,38 Proc. (1 At.) Kadmium auf 69,43 (2 At.) Blei haltend; aber nach dem Waschen hält der Rückstand, bei 200° getrocknet, wobei er nur 0,55 Proc. Wasser verliert, nur noch 8,67 Proc. Kadmium auf 69,43 Proc. Blei, also 1 At. auf 4 At. RAMMELSBERG.

Cyaneisen- oder Prussianeisen-Verbindungen.

SCHEELE. *Opuscula.* 2, 148.
ITTNER. Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freib. Const. 1809.
PROUST. *Ann. Chim.* 60, 185 u. 225; auch *N. Gehl.* 3, 549.
VAUQUELIN. *Ann. Chim. Phys.* 5, 113; auch *Schw.* 25, 50.
BERZELIUS. Cyaneisenmetalle, Eisenblausäure, Berlinerblau. *Ann. Chim. Phys.* 15, 144 u. 225; auch *Schw.* 30, 1. — Berlinerblau, Cyaneisenblei. *Pogg.* 25, 385.
PORRET. Eisenblausaure Salze. *Phil. Transact.* 1814, 527; auch *Schw.* 17, 258; auch *Gilb.* 53, 184; auch *N. Tr.* 3, 2, 422. — *Ann. Phil.* 12, 214; auch *Schw.* 26, 224. — *Ann. Phil.* 14, 295.
ROBIQUET. Cyaneisenmetalle. *Ann. Chim. Phys.* 12, 275; Ausz. *Schw.* 28, 110. — *Ann. Chim. Phys.* 17, 196. — Berlinerblau. *Ann. Chim. Phys.* 44, 279; auch *J. Pharm.* 16, 211; auch *N. Tr.* 23, 2, 239.
THOMSON. Blutlaugensalz. *Ann. Phil.* 12, 102; auch *Schw.* 26, 203; auch *N. Tr.* 3, 2, 469. — *Ann. Phil.* 15, 392; auch *Schw.* 29, 504. — *Ann. Phil.* 16, 217.
GAY-LUSSAC. Berlinerblau. *Ann. Chim. Phys.* 46, 73.
L. GMELIN. Anderthalbcyaneisenkalium. *Schw.* 34, 325.

PELOUZE. Berlinergrün. *Ann. Chim. Phys.* 69, 40; auch *J. Pharm.* 24, 545; Ausz. *J. pr. Chem.* 16, 104.
RAMMELSBERG. Cyaneisenmetalle. *Pogg.* 38, 364; 42, 111.
BUNSEN. Cyaneisenmetalle mit Ammoniak. *Pogg.* 34, 131. — Cyaneisenmetalle. *Pogg.* 36, 404.
WILLIAMSON. Berlinerblau u. s. w. *Ann. Pharm.* 57, 225.

Eisenblausäure. $C^6N^3FeH^2 = 2\,HCy,FeCy$. — *Ferrureted chyazic acid* PORRET, *Dreifach blausaures Eisenoxydul, Wasserstoffeisencyanür* BERZELIUS, *Ferrocyanwasserstoffsäure* LIEBIG, *Acide hydrocyanoferrique* GAY-LUSSAC. — GAY-LUSSAC und LIEBIG nehmen nämlich ein Radical C^6N^3Fe an, welches Ersterer *Cyanoferre*, Letzterer *Ferrocyan* nennt, und durch Cfy bezeichnet. — Zuerst von PORRET 1814 dargestellt. — *Bildung?* Nach VAUQUELIN löst die wässrige, nicht die wasserfreie, Blausäure bei abgehaltener Luft das Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung zu einer Flüssigkeit auf, die bei Luftzutritt Berlinerblau absetzt. Mir gelang die Bildung einer solchen Flüssigkeit nicht.

Darstellung. 1. PORRET (*Schw.* 17, 262) löst Cyaneisenbaryum in 1800 Th. kaltem Wasser, und schlägt den Baryt durch eine genau entsprechende Menge von Schwefelsäure in einem vor Luft verwahrten Gefäfse nieder, wo die Eisenblausäure gelöst bleibt. — 2. PORRET (*Schw.* 26, 224) mischt die Lösung von 50 Gran Blutlaugensalz in 2 bis 3 Drachmen heifsem Wasser mit der weingeistigen Lösung von 58 Gran krystallisirter Tartersäure; diese fällt vollständig, mit sämmtlichem Kali verbunden, als Weinstein nieder, und die weingeistige Flüssigkeit liefert beim freiwilligen Verdunsten krystallisirte Eisenblausäure. Nach BERZELIUS liefern die Weisen 1 u. 2 ein unreines Präparat. — 3. ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* 12, 285) stellt Berlinerblau mit kalter, höchst concentrirter Salzsäure zusammen. Diese nimmt alles Eisenoxyd auf, und lässt die Eisenblausäure, die in einem engen Cylinder so lange mit conc. Salzsäure durch Decanthiren zu waschen ist, als sich diese durch Aufnahme von Eisenoxyd noch merklich färbt. Hierauf trochnet Er das Salz in einem verschlossenen, mit Kalk gefüllten Gefäfse, löst es dann in starkem Weingeist auf, lässt diesen freiwillig verdunsten, wäscht die erhaltenen Krystalle mit wenig Weingeist ab, löst sie in mehr Weingeist auf, und lässt sie wieder anschiefsen. — 4. BERZELIUS (*Schw.* 30, 44) zersetzt frisch gefälltes Cyaneisenblei oder Cyaneisenkupfer, ausgewaschen und in Wasser vertheilt, durch Hydrothion, bis dieses im Ueberschuss vorhanden ist, filtrirt, entfernt den Ueberschuss, welcher die Luftpumpe verderben würde, fast vollständig durch etwas Cyaneisenblei, filtrirt schnell und dampft die farblose Flüssigkeit im luftleeren Raume ab. Da das Cyaneisenblei und Cyaneisenkupfer auch nach langem Auswaschen noch Blutlaugensalz halten, so liefern sie keine reine Eisenblausäure. GAY-LUSSAC. — 5. Die Eisenblausäure lässt sich aus ihrer wässrigen Lösung durch wenig Aether fällen; hierdurch wird das Abdampfen derselben, bei welchem die Luft schwierig auszuschliefsen ist, unnöthig. — *a.* Man zersetzt Cyaneisenblei durch Hydrothion oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasser, schüttelt das Filtrat mit etwas Aether, stellt hin, bis sich die Eisenblausäure als ein Rahm erhoben hat, entfernt die darüber befindliche Flüssigkeit mittelst eines Stechhebers, wäscht den Rahm auf einem Filter mit einem Gemisch aus Aether und Weingeist, presst ihn zwischen Papier aus, und trocknet

das weiſse Pulver im Vacuum über Vitriolöl. — *b*. Man befreit eine concentrirte wässrige Blutlaugensalzlösung durch Kochen von aller Luft, lässt sie bei abgehaltener Luft erkalten, schüttelt sie mit überschüssiger, durch Kochen von Luft befreiter Salzsäure, dann mit Aether, verfährt dann wie bei *a*, löst jedoch den auf dem Filter gesammelten Rahm in wenig Weingeist (dem, um etwa vorhandenes Kali zu entfernen, ganz wenig Schwefelsäure zugefügt werden kann), filtrirt den Syrup, falls er nicht ganz klar sein sollte, scheidet hieraus durch Aether die Eisenblausäure, wäscht diese dann, wie bei *a*, mit Aetherweingeist, presst sie aus, und trocknet sie im Vacuum. L. Posselt (*Ann. Pharm.* 42, 163). — Dieser Methode gibt auch Berzelius den Vorzug.

Eigenschaften. Erscheint nach (4) milchweiſs, undurchsichtig, nicht krystallisch. Röthet Lackmus; schmeckt angenehm sauer, dann etwas herb; geruchlos, wenn keine Zersetzung eintritt. Berzelius. — Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen oder weingeistigen Lösung, und zwar (2) nach Porret in Würfeln, (3) nach Robiquet in weiſsen, sehr sauer schmeckenden, geruchlosen, wahrscheinlich tetraedrischen Krystallen; nach Berzelius beim freiwilligen Verdunsten der gesättigten wässrigen Lösung von (4) in wasserhaltenden, büschelförmig vereinigten, wie es scheint, 4seitigen Säulen. — Die nach (5) erhaltene Säure ist ein gelbweiſses oder auch bläulichweiſses Pulver; schichtet man aber über ihre wässrige, oder besser weingeistige, Lösung Aether, so scheidet sich die Säure an der Berührungsfläche in schneeweiſsen perlglänzenden weichen Blättchen ab; aus der concentrirten wässrigen Lösung schieſsen im Vacuum gelbliche, ziemlich harte Krystallwarzen an. Posselt.

			Posselt *a*	Posselt *b*	Oder		
6 C	36	33,33	33,50	33,23	2HCy	54	50
3 N	42	38,89					
Fe	28	25,93	25,08	25,22	FeCy	54	50
2 H	2	1,85	1,84	1,99			
$C^6N^3FeH^2$	108	100,00			2HCy,FeCy	108	100

Die von Posselt analysirte Eisenblausäure *a* war im Vacuum bei Mittelwärme getrocknet, *b* bei 100°; wobei sie nichts an Gewicht verliert. Durch diese Analysen ist die Ansicht von Gay-Lussac und Robiquet über die Zusammensetzung der Eisenblausäure bestätigt. Berzelius nahm früher noch 1 HO mehr darin an, wonach sie als FeO,3HCy oder als 2HCy,FeCy + Aq zu betrachten gewesen wäre. — Gay-Lussac betrachtete sie zuerst als eine Wasserstoffsäure ($FeCy^3,H^2$) des unbekannten Radicals $FeCy^3$ = *Cyanoferre*.

Zersetzungen. 1. Die Eisenblausäure hält sich bei abgehaltener Luft bei 100° lange unverändert, bis sie allmälig wasserfreie Blausäure entwickelt und Einfachcyaneisen lässt; dieses erfolgt rascher in einem Strome von kohlensaurem Gas, oder bei einer, 100° sehr wenig übersteigenden Hitze; bei einer nicht viel stärkeren wird auch das Cyaneisen zersetzt. Posselt. — Robiquet erhielt wasserfreie Blausäure und einen gelbbraunen, sich an der Luft schwärzenden, nicht magnetischen Rückstand, welcher beim Erhitzen Blausäure nebst 1 Maaſs Wasserstoffgas auf 2 M. Stickgas entwickelte, Eisen mit Kohle zurücklassend, welcher an Schwefelsäure kein Eisen abtrat, und welcher mit Kali, unter Ammoniak-

entwicklung, sehr wenig Blutlaugensalz bildete. Die von BERZELIUS im Vacuum getrocknete Eisenblausäure lieferte in der Hitze zuerst wasserfreie Blausäure, dann kohlensaures und blausaures Ammoniak, während Doppeltkohlenstoffeisen blieb. — 2. Die in Wasser gelöste Eisenblausäure entwickelt beim Kochen Blausäure und setzt weifses Einfachcyaneisen ab; die Zersetzung ist nur beim längeren Kochen vollständig. BERZELIUS. Dieselbe Zersetzung erfolgt nach PORRET auch durch Licht. — 3. Die trockne Säure hält sich in verschlossenen Gefäfsen, während sie bei Zutritt der Luft, unter Ausstofsen von Blausäure, erst grünlich, dann in Berlinerblau verwandelt wird; eben so setzt die wässrige Lösung an der Luft Berlinerblau ab. BERZELIUS. — Etwa so: $14 C^6N^3FeH^2 + 4 O = 2(C^6N^3Fe^3, 2C^6N^3Fe^2) + 24 C^2NH + 4 HO$. — Im völlig trocknen Zustande hält sich die Säure an der Luft ziemlich lange. POSSELT. — 4. Mit den meisten Salzbasen bildet die wässrige Eisenblausäure sogleich die eisenblausauren Salze oder Einfachcyaneisenmetalle. $C^6N^3FeH^2 + 2 MO = C^6N^3FeM^2 + 2HO$. Sie treibt hierbei schon in der Kälte aus den kohlensauren und essigsauren Alkalien die Säure aus. PORRET. Selbst die tarter- und oxalsauren Salze zersetzt sie. POSSELT. Auch fällt sie aus Einfachchloreisen Einfachcyaneisen und aus Anderthalbchloreisen Berlinerblau. DÖBEREINER. $C^6N^3FeH^2 + 2FeCl = C^6N^3Fe^3 + 2HCl$, und $3C^6N^3FeH^2 + 2Fe^2Cl^3 = C^6N^3Fe^3, 2C^6N^3Fe^2 + 6HCl$. — Auf Quecksilberoxyd wirkt die wässrige Eisenblausäure blofs beim Erhitzen ein, indem sie in Cyanquecksilber und Einfachcyaneisen zerfällt, welches dann durch das überschüssige Quecksilberoxyd unter Reduction von Quecksilber weiter oxydirt wird. POSSELT. $3C^6N^3FeH^2 + 6HgO = 6C^2NHg + C^6N^3Fe^3 + 6HO$. Hiernach scheint es, dass das Cyan in Gestalt des Prussians C^6N^3 mit Quecksilber keine Verbindung einzugehen vermag, sondern nur in Gestalt des einfachen Cyans C^2N.

Verbindungen. a. Löst sich leicht in Wasser, in ausgekochtem, ohne blaue Färbung. BERZELIUS. Die concentrirte Lösung ist ein wasserheller Syrup, und bildet an der Luft ebenfalls Berlinerblau. Wenig Aether macht die nicht zu verdünnte Lösung zu einer dicklichen Masse gerinnen, aus der sich die Eisenblausäure abscheidet. — *b.* Die im luftleeren Raume getrocknete Säure löst sich in Vitriolöl zu einer farblosen, nicht nach Blausäure riechenden Flüssigkeit, welche, an der Luft Wasser anziehend, eine weifse, nicht krystallische Verbindung von Schwefelsäure und Eisenblausäure absetzt; dieselbe löst sich gänzlich in Wasser; in dieser Lösung zersetzt sich die Eisenblausäure an der Luft auf dieselbe Weise, als wenn sie für sich in Wasser gelöst wäre. BERZELIUS. — Auch in Weingeist ist die Eisenblausäure leicht und ohne Färbung löslich, ROBIQUET, und Aether scheidet dieselbe auch hieraus ab, POSSELT.

Einfach-Cyan-Eisen. $C^6N^3Fe^3$ oder FeCy. — *Eisencyanür*, BERZELIUS, *Ferrocyaneisen*, LIEBIG.

Beim Vermischen von wässrigem Cyankalium mit einem oxydfreien Eisenoxydulsalze erhält man einen hell rothbraunen Niederschlag, in Säuren theilweise löslich, noch genauer zu untersuchen. Vielleicht ist dieser Niederschlag das wahre Einfachcyaneisen, C^2NFe, während die hier zu betrachtende hellere, in Säuren unlösliche Verbindung Prussianeisen, $C^6N^3Fe^3$, ist. — Aus wässrigem sauren kohlensauren Eisenoxydul fällt Blausäure grünliches, sich an der Luft bläuendes Cyaneisen. SCHEELE (*Opusc.* 2, 164).

1. Bei behutsamem Erhitzen des Cyaneisenammoniums in verschlossenen Gefäfsen, bis alles blausaure Ammoniak verflüchtigt ist, bleibt die Verbindung als eine graugelbe (wenn die Luft nicht ganz

abgehalten war, grüngelbe) Substanz. Lässt sich unzersetzt aufbewahren. Wird bei stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von Stickgas, braun, dann zu schwarzem Zweifachkohlenstoffeisen, welches, noch mehr erhitzt, ein Erglimmen zeigt, und, an der Luft erhitzt, wie Zunder zu Eisenoxyd von gleichem Gewicht verbrennt, weil an die Stelle von 2 . 6 Th. Kohlenstoff $1\frac{1}{2}$. 8 Th. Sauerstoff treten. Berzelius (*Schw.* 30, 28).

2. Fein vertheiltes reines Berlinerblau, mit Hydrothionwasser in einer Flasche eingeschlossen, verwandelt sich in gelbe glänzende Krystallkörner von Einfachcyaneisen, die an der Luft wieder blau werden. Robiquet. — Berzelius erhielt hierbei blofs eine weifse Masse, und, beim Behandeln mit Wasser, Eisenblausäure.

3. Beim Kochen der wässrigen Eisenblausäure fällt weifses Einfachcyaneisen nieder. Berzelius.

4. Beim Erwärmen von Eisenblausäure in einem Strome von kohlensaurem Gas auf 100° oder sehr wenig darüber, bleibt weifses Einfachcyaneisen, welches jedoch bei wenigen Graden über 100° ebenfalls zersetzt wird. L. Posselt (*Ann. Pharm.* 42, 166).

5. Wässrige Eisenblausäure bildet beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Cyanquecksilber und weifses Einfachcyaneisen. Posselt.

Das Einfachcyaneisen löst sich in wässrigen Alkalien zu der Verbindung von 1 At. Cyaneisen mit 2 At. Cyanalkalimetall, während 2 At. Eisenoxydul zurückbleiben. $C^6N^3Fe^3 + 2KO = C^6N^3FeK^2 + 2FeO$; oder: $3FeCy + 2KO = 2KCy,FeCy + 2FeO$. — Mit concentrirter Salzsäure gekocht, entwickelt es etwas Blausäure; aber durch verdünnte Salz- oder Schwefel-Säure wird es weder gelöst, noch zersetzt.

Einfach-Cyaneisen-Metalle. $C^6N^3FeM^2$. — *Eisenblausaure Salze*, *Ferrocyanüre*, *Cyanoferrures*, Gay-Lussac; im wasserhaltigen Zustande: *Dreifach blausaure Salze*, *blausaure Eisenoxyduldoppelsalze*, *Hydrocyanoferrates*, Gay-Lussac.

Sie lassen sich betrachten: 1. Als Prusse, $C^6N^3H^3$, worin 1 H durch 1 Fe und 2 H durch 2 At. eines andern Metalls vertreten sind. — 2. Als Verbindungen von 1 At. Einfachcyaneisen mit 2 At. eines andern Cyanmetalls. 2MCy,FeCy. — 3. Als Verbindungen von 1 At. Eisenblausäure mit 2 At. Metalloxyd weniger 2 At. Wasser. Die Eisenblausäure wird hierbei als eine 2-basische Wasserstoffsäure betrachtet, in welcher die 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Metall vertreten werden können. — 4. Im wasserhaltigen Zustande auch als Verbindungen von 1 At. blausaurem Eisenoxydul mit 2 At. eines andern blausauren Metalloxyds; z. B. $2(KO,HCy) + FeO,HCy$.

Man erhält die Einfachcyaneisenmetalle der Alkalien durch Neutralisiren der Eisenblausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien; durch Auflösen von Einfachcyaneisen in wässrigen blausauren Alkalien, oder einem Gemisch von kohlensaurem Alkali und Blausäure; durch Behandeln von Einfachcyaneisen oder einem Gemisch desselben mit Anderthalbcyaneisen (Berlinerblau) mit einem wässrigen Alkali, wobei Eisenoxydul oder Eisenoxyd erzeugt wird; durch Behandeln von Eisenoxydul mit wässrigen Cyanalkalimetallen, worin es sich unter Bildung von Alkali löst. — Die unlöslichen Verbindungen erhält man durch Fällung einer löslichen mit einem gelösten Erd- oder schweren Metall-Salze. Z. B. die Kupferverbindung: $2KCy,FeCy + 2(CuO,SO^3) = 2CuCy,FeCy + 2(KO,SO^3)$. (Schema 56 u. 57.)

Die alkalischen Einfachcyaneisenmetalle sind im trocknen Zustande farblos, im gewässerten gelb, wirken nicht auf Pflanzenfarben, schmecken schwach salzig bitter, und zeigen nicht die heftige Wirkung der Blausäure. Die Cyaneisenmetalle der Erden sind weifs, und die der schweren Metalle theils weifs, theils durch lebhafte Farben ausgezeichnet. Daher die Anwendung alkalischer Cyaneisenmetalle zur Erkennung der Titan-, Tantal-, Molybdan-, Uran-, Eisenoxyd-, Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Salze; aber Antimon-, Tellur-, Platin-, Rhodium- und Irid-Salze werden nicht gefällt.

Diejenigen, welche sich durch gelinderes Erhitzen von allem Wasser befreien lassen, zersetzen sich bei stärkerem auf folgende Weise: Während das Cyaneisen jedesmal unter Stickgasentwicklung in Kohlenstoffeisen übergeht, bleibt das damit verbunden gewesene andere Cyanmetall entweder unzersetzt zurück, wie Cyankalium; oder es zerfällt auch in Stickgas und Kohlenstoffmetall, wie Cyanblei; oder es zerfällt in Cyangas und Metall, wie Cyansilber. — Waren jedoch die Cyaneisenmetalle vor der trocknen Destillation nicht völlig entwässert, so entwickeln sie Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak, und lassen die beiden Metalle mit mehr oder weniger Kohlenstoff verbunden oder gemengt zurück. — Im Kreise der Volta'schen Säule geben die in Wasser gelösten alkalischen Einfachcyaneisenmetalle am —Pol Alkali und am +Pol Blausäure und Berlinerblau, oder, falls der positive Polardrath aus Kupfer besteht, Cyaneisenkupfer. PORRET. — Beim Erhitzen der Cyaneisenmetalle mit Vitriolöl weit über 100° entwickelt sich unter starkem Aufbrausen schwefligsaures, kohlensaures und Stick-Gas, und es bleibt die Verbindung der Schwefelsäure mit Ammoniak, mit Eisenoxydul [Oxyd?] und mit dem Oxyde des andern Metalls. BERZELIUS. — Aufser den genannten Gasen wird auch viel Kohlenoxydgas entwickelt und ein wenig schwefligsaures Ammoniak verdampft. BUNSEN (*Pogg.* 34, 132). Schon THOMSON (*Schw.* 26, 206) hatte das Kohlenoxydgas erhalten, aber in Folge seiner damit angestellten Versuche für ein hydrogenirtes Kohlenoxyd erklärt. — Stärkere Säuren entziehen den Einfachcyaneisenmetallen das andere Metall, und scheiden dadurch Eisenblausäure aus. — $2KCy,FeCy + 2SO^3 + 2HO = 2HCy,FeCy + 2(KO,SO^3)$. — Eben so wirkt Hydrothion, wenn das andere Metall aus seinen sauren Lösungen durch Hydrothion fällbar ist. $2PbCy,FeCy + 2HS = 2HCy,FeCy + 2PbS$. Weder Alkalien noch Hydrothion zersetzen das in den alkalischen Einfachcyanmetallen enthaltene Cyaneisen.

Die meisten Cyaneisenmetalle vereinigen sich mit Vitriolöl ohne alle Zersetzung zu einer Art Salz, in welchem sie die Basis abgeben. Ihr Pulver quillt in kaltem Vitriolöl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung nnd Verlust der Farbe zu einer kleisterartigen Verbindung auf, und löst sich je nach den Metallen entweder in einem grofsen Ueberschuss desselben völlig, oder es bleibt fast ganz ungelöst, um eine feste Verbindung damit zu erzeugen. Diese Verbindungen zersetzen sich noch nicht bei einer Hitze weit über 100°. Fügt man zu einer der erhaltenen Lösungen wenig Wasser, z. B. durch Aussetzen an die Luft, so fällt eine oft krystallische Verbindung nieder, welche weniger Vitriolöl hält, und welche mit einer

gröfseren Wassermenge bald in Eisenblausäure und eine Verbindung von Schwefelsäure mit dem andern Metalloxyd, bald in Einfachcyaneisenmetall und verdünnte Schwefelsäure zerfällt. BERZELIUS. (*Schw.* 30, 55).

Zwischenstufen des Cyaneisens oder Prussianeisens, die sich als Verbindungen von Einfach- und von Anderthalb-Cyaneisen und Wasser nach verschiedenen Verhältnissen betrachten lassen. $xC^6N^3Fe^3, yC^6N^3Fe^2 + zHO$.

Sie sind, im trocknen Zustande gedacht, den verschiedenen Arten von Eisenoxydoxydul vergleichbar. Aber sie lassen sich nicht frei von Wasser erhalten, welches sie selbst bei einer Hitze, bei der ihre Zersetzung beginnt, nur einem kleinen Theile nach verlieren. Entweder ist sämmtliches Wasser als solches innig gebunden, oder zum Theil seinen Bestandtheilen nach, so dass diese Körper als Verbindungen von blausaurem Eisenoxydul mit dreifach blausaurem Eisenoxyd und oft noch aufserdem mit Wasser als solchem angesehen werden können.

Wenn man das Einfachcyaneisen als $C^6N^3Fe^3$ und das Anderthalbcyaneisen als $C^6N^3Fe^2$ betrachtet, so entsteht bei der Annahme der Kerntheorie die Schwierigkeit, dass in letzterer Verbindung 1 At. des Kerns fehlt, ohne dass sie doch in die Verbindung einer andern Reihe übergeht. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit nehmen LAURENT und GERHARDT an, das Eisen habe 2 verschiedene Atomgewichte; in den dem Eisenoxydul entsprechenden Verbindungen, als *Ferrosum* = Fe, das von 28, in den dem Eisenoxyd entsprechenden, als *Ferricum* = Feß, das von $^2/_3 \cdot 28 = 18^2/_3$. Hiernach wären im $C^6N^3Fe^2$ statt der 2 At. Ferrosum, wie sie in vorstehender Formel gegeben sind, 3 At. Ferricum anzunehmen, nach der Formel $C^6N^3Fe\beta^3$. Es wird hierbei vorausgesetzt, dass die wahren Atome des Eisens ein viel geringeres Gewicht haben, als 28 (H = 1), und dass sich diese erst bald in einer kleineren Zahl zu einer Gruppe, oder dem Molecül Ferricum, bald in einer $1^1/_2$ mal gröfseren Zahl zu dem Molecül Ferrosum zusammenfügen. Bevor jedoch noch andere Verhältnisse zu dieser, in die atomistische Theorie tief eingreifenden Lehre nöthigen, kann man sich wohl, wie es schon beim Cyan geschehen ist, mit der Annahme begnügen, dass in gewissen seltenen Fällen ein Kern, auch wenn eines der zu seinem Bau nöthigen Atome fehlt, bestehen kann, ohne in eine Verbindung einer andern Reihe zu zerfallen.

Schon SCHEELE (*Opusc.* 2, 174) bemerkt als etwas Auffallendes, dass Blausäure den Eisenvitriol nicht fällt, und dass doch Berlinerblau [so wie Einfachcyaneisen] durch verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Dieser Umstand spricht für die Ansicht, dass das Cyan, C^2N, bei der Bildung von Berlinerblau oder Einfachcyaneisen in Prussian, C^6N^3, übergegangen ist, und in dieser Gestalt mit dem Eisen eine innigere Verbindung erzeugt. Selbst aus essigsaurem Eisenoxydoxydul fällt die Blausäure kein Berlinerblau (DUFLOS, *Kastn. Arch.* 14, 94, behauptet das Gegentheil), allerdings aber allmälig, nach vorausgegangener grüner Trübung, aus einem Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxydoxydul und essigsaurem Natron, auch wenn dieses durch Essigsäure schwach angesäuert wird. Dass nach SCHEELE die Blausäure mit saurem kohlensauren Eisenoxydul an der Luft einen erst grünen, dann blauen Niederschlag bewirkt, wurde bereits angegeben.

Zu diesen gewässerten Gemischen von Einfach- und Anderthalb-Cyaneisen gehören: das Berlinerblau A, das Berlinerblau B, und das Berlinergrün.

Berlinerblau A. $C^6N^3Fe^3,C^6N^3Fe^2 + xHO = 3FeCy,Fe^2Cy3 + xHO$. *Gewässertes Sechsfünftel-Cyaneisen.* — Wenn auch dieses Blau in England *Turnbull's blue* heifst, so kann ich doch nicht mit WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 57, 234) TURNBULL für seinen *Entdecker* halten. vgl. (*Schw.* 34, 345).

Bildung. 1. Bei der Fällung eines Eisenoxydulsalzes durch Anderthalbcyaneisenkalium. $C^6N^3K^3,C^6N^3Fe^2 + 3FeCl = C^6N^3Fe^3,C^6N^3Fe^2 +$

$3KCl$, oder: $3KCy,Fe^2Cy^3 + 3FeCl = 3FeCy,Fe^2Cy^3 + 3KCl$. — Der Niederschlag reifst Anderthalbcyaneisenkalium mit sich nieder, daher sich das Waschwasser blaugrün färbt, indem es Anderthalbcyankalium und durch dessen Vermittlung auch etwas vom blauen Niederschlage auflöst. GAY-LUSSAC. — Auch wenn man die wässrige Lösung des rothen Cyaneisenkaliums in überschüssiges Einfachchloreisen tröpfelt, und den Niederschlag mit heifsem Wasser wäscht, bleiben noch über 5 Proc. Kalium darin; s. u. Analyse 1, *a*. WÖHLER u. VÖLCKEL. — Fügt man Eisenvitriollösung zu überschüssigem rothen Cyaneisenkalium, und wäscht den Niederschlag bei abgehaltener Luft sorgfältig mit kochendem Wasser, welches nicht zersetzend wirkt, so hält der Niederschlag noch über 5 Proc. Kalium; s. u. Analyse 1, *β*; fällt man aber überschüssiges Einfachchloreisen durch rothes Cyaneisenkalium, und digerirt den Niederschlag noch längere Zeit mit wässrigem Einfachchloreisen, so lässt er sich durch kochendes Wasser von allem Kalium befreien; s. u. Analyse 1, *γ*. WILLIAMSON. — Der mit Anderthalbcyaneisenkalium und überschüssigem oxydfreien Eisenvitriol erhaltene Niederschlag, nach dem Waschen noch feucht mit Wasser und einigen Tropfen von salzsaurem Eisenoxyd geschüttelt, nimmt daraus das Eisen nicht auf. GM. — 2. Der blaue Niederschlag, welchen Anderthalbcyaneisenblausäure mit Eisenoxydulsalzen erzeugt, hat wohl dieselbe Zusammensetzung. — 3. Fällt man wässriges rothes Cyaneisenkalium durch Vitriolöl, und kocht den grünen Niederschlag, der aus Anderthalbcyaneisen [Berlinergrün?] und etwas Cyankalium besteht, längere Zeit mit überschüssiger Schwefelsäure, wobei ein Theil des Cyans in Ammoniak verwandelt wird, und wäscht aus, so bleibt eine ähnliche blaue Verbindung. WILLIAMSON. — Dieses Blau hält WILLIAMSON für ein eigenthümliches, doch scheint es nach seiner eigenen Analyse, 3) mit dem Berlinerblau A übereinzukommen. — 4. Ob der blaue Niederschlag, welchen das wässrige braune Gemisch eines Eisenoxydsalzes mit rothem Cyaneisenkalium bei Zusatz von Hydrothion, schwefliger Säure und andern Substanzen, welche Wasserstoff an einen Theil des Cyans abzugeben vermögen, Berlinerblau A oder B ist, bleibt zu untersuchen. Im ersteren Fall ist die Gleichung: $3Fe^2Cy^3 + 2H = Fe^5Cy^6 + H^2FeCy^3$; im letzteren: $4Fe^2Cy^3 + 2H = Fe^7Cy^9 + H^2FeCy^3$. Dass bei dieser Zersetzung Eisenblausäure und nicht Blausäure entsteht, lässt sich daraus abnehmen, dass das blaue Gemeng bei Mittelwärme erst in Stunden Blausäure entwickelt, aber auf dem Wasserbade sogleich. — 5. Ein Eisenoxydsalz, welchem etwas Oxydulsalz beigefügt ist, gibt mit Blutlaugensalz einen viel schöneren violettblauen Niederschlag, als reines Eisenoxydsalz. Vielleicht entsteht im ersteren Falle Berlinerblau A. $2K^2FeCy^3 + Fe^3Cl^4 = Fe^5Cy^6 + 4KCl$. Hiernach hätte man 1 FeCl mit 1 Fe^2Cl^3 zu mischen, um dieses schönere Blau A zu erhalten. — So führt LIEBIG (*Pogg*. 24, 364) an, dass im Handel ein besonders schönes kupferfarbiges Berlinerblau vorkommt, welches bereitet wird, indem man 11 Th. (4 At.) Eisenvitriol in Wasser löst, mit 4 Th. Salzsäure, und dann allmälig mit so viel Chlorkalk versetzt, dass er völlig in Oxydsalz verwandelt wird, hierzu 11 Th. (4 At.) unveränderten Eisenvitriol fügt, das Gemisch durch 20 Th. (fast 5 At.) Blutlaugensalz fällt, den Niederschlag 6mal mit Wasser auswäscht, noch feucht mit Gummiwasser anrührt, auspresst und in der Wärme trocknet. Hierbei ist noch etwas mehr Oxydulsalz gegeben, als obige Rechnung für die Bildung des Berlinerblau A verlangt. $4(FeO,SO^3) + 2(Fe^2O^3,3SO^3) + 5K^2FeCy^3 = 10(KO,SO^3) + Fe^{13}Cy^{15}$. Berücksichtigt man jedoch, dass der etwa überschüssige Chlorkalk und die Luft oxydirend wirken, so ist dieses käufliche Blau vielleicht ziemlich reines Blau A.

Nach dem Trocknen tiefblau, mit einem Stich ins Kupferrothe. WÖHLER u. VÖLCKEL (*Ann. Pharm*. 35, 359).

Reines, lufttrocken			Williamson 1, γ)	Williamson 3)
12 C	72	17,82	17,45	17,5
6 N	84	20,79		
5 Fe	140	34,65	34.50	33,4
K			Spur	Spur
12 HO	108	26,74	28,05	27,1
$Fe^5Cy^6,12HO$	404	100,00		

Kalium haltendes, im wasserfreien Zustande gedacht			Wöhler u. Völckel 1, α	lufttrocken	Wöhler u. Völckel	Williamson 1, β
60 C	360	23,78	24,08	C }	33,69	
30 N	420	27,75	28,10	N }		
22 Fe	616	40,70	39,64	Fe	25,59	33,60
3 K	117,6	7,77	8,18	K	5,28	5,13
				HO	35,44	
	1513,6	100,00	100,00		100,00	

Das Berlinerblau A liefert bei seiner Zersetzung $2^1/_2$ mal so viel Eisenoxyd, als das zu seiner Fällung verbrauchte rothe Cyaneisenkalium, sofern letzteres 2 Fe hält, und das daraus erzeugte Blau 5 Fe. Gm.

Das Kalium haltende Blau ist als Verbindung von 1 At. Anderthalbcyaneisenkalium mit 4 At. Berlinerblau A zu betrachten = $(3KCy,Fe^2Cy^3) + 4(3FeCy,Fe^2Cy^3)$. Wöhler u. Völckel. Da Williamson in seinem Blau 1, β, im Verhältniss zum Eisen, weniger Kalium fand, so hielt dasselbe weniger Anderthalbcyaneisenkalium.

Das Berlinerblau A entwickelt schon beim Trocknen in der Wärme an der Luft Blausäure, wodurch sich ihm Eisenoxyd beimengt. Williamson. Die Entwicklung von Blausäure ist schwieriger einzusehen, leichter die Bildung von Eisenoxyd, wobei das Blau A in das Blau B übergeht: $6Fe^5Cy^6 + 3O = 4Fe^7Cy^9 + Fe^2O^3$.

Im frisch gefällten Zustande wird es durch wässriges ätzendes oder kohlensaures Kali in Blutlaugensalz und sich ausscheidendes Eisenoxydoxydul, Fe^3O^4, zersetzt. Das Eisen in diesem Oxydoxydul verhält sich zu dem im erzeugten Blutlaugensalz = 1627 : 1077 = 3 : 2. Williamson. $3FeCy,Fe^2Cy^3 + 4KO = 2K^2FeCy^3 + Fe^3O^4$. Hierdurch unterscheidet sich dieses Berlinerblau von dem Berlinerblau B, bei dessen Behandlung mit Kali Eisenoxyd bleibt.

Berlinerblau B. $C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2 + xHO = 3FeCy,2Fe^2Cy^3 + xHO$. — *Gewässertes Neunsiebentel-Cyaneisen, Eisencyanür-Cyanid, Ferrocyanideisen, reines gewöhnliches Berlinerblau, Pariserblau*, und im mit Alaunerdehydrat, weifsem Thon u. s. w. gemengten Zustande: *gemeines Berlinerblau.*

Bildung. 1. Beim Fällen eines Eisenoxydsalzes durch Blutlaugensalz. $3(2KCy,FeCy) + 2Fe^2Cl^3 = 6KCl + 3FeCy,2Fe^2Cy^3$; oder: $3C^6N^3FeK^2 + 2Fe^2Cl^3 = 6KCl + C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2$; oder mit schwefelsaurem Eisenoxyd: $3C^6N^3FeK^2 + 2(Fe^2O^3,3SO^3) = 6(KO,SO^3) + C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2$. — Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist neutral. Berzelius. — Die Lösung des Eisenoxyds in organischen Säuren liefert ebenfalls mit Blutlaugensalz Berlinerblau, auch wenn man der in einer *flüchtigen* organischen Säure so viel Ammoniak zufügt, dass ein noch gelöst bleibendes basisches Salz entsteht. Nur wenn durch mehr Ammoniak alles Eisenoxyd gefällt wurde, so gibt Blutlaugensalz einen dunkelrothbraunen Niederschlag, der mit dem nach der Behandlung von Berlinerblau mit Ammoniak bleibenden Rückstande übereinkommt. — Setzt man dagegen zu irgend einem Eisenoxydsalze eine hinreichende Menge von einer *fixen* organischen Säure, wie Aepfel-, Tarter-,

Trauben- oder Citron-Säure, oder von Zucker, hierauf so viel Ammoniak, dass die Eisenlösung etwas basisch wird, so gibt Blutlaugensalz keinen Niederschlag, und mehr Ammoniak bewirkt keinen Niederschlag, sondern bloss dann eine Bräunung, wenn nicht genug fixe organische Substanz vorhanden ist. Dagegen wird beim Zufügen irgend einer Säure zum ammoniakalischen Gemisch das Berlinerblau gefällt. Daher geben auch der *Tartarus martiatus* und das *Extractum martis pomatum*, sofern sie meistens basische Verbindungen sind, mit Blutlaugensalz in der Regel keinen Niederschlag. H. Rose (*Pogg.* 43, 585). — 2. Beim Fällen eines Eisenoxydoxydulsalzes durch Cyankalium. $9C^2NK + 3FeCl + 2Fe^2Cl^3 = 9KCl + C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2$; oder: $9KCy + 3FeCl + 2Fe^2Cl^3 = 9KCl + 3FeCy,2Fe^2Cy^3$. — Hält das Eisensalz verhältnissweise mehr Oxydsalz als Oxydulsalz, so scheint dadurch die Zusammensetzung des Niederschlags nicht verändert zu werden; aber bei zu geringem Gehalt an Oxydsalz fällt wohl das Berlinerblau A nieder (IV, 349, 5). — 3. Beim Mischen von Blausäure mit Eisenoxydulsalz, dann überschüssigem Kali, dann überschüssiger Salzsäure; oder erst mit Kali, dann mit Eisenoxydoxydulsalz, dann mit Salzsäure. Im ersteren Falle bildet das Kali mit Blausäure und dem im Niederschlage befindlichen Oxydul Blutlaugensalz; indem hierauf die Salzsäure den übrigen Niederschlag auflöst, gibt das gebildete Anderthalbchloreisen mit dem Blutlaugensalz Berlinerblau. Im letzteren Falle bildet das Kali mit der Blausäure zuerst Cyankalium, welches dann wiederum mit dem Oxydul des zugefügten Oxydoxydulsalzes Blutlaugensalz bildet; dieses fällt dann wieder aus der salzsauren Lösung des Niederschlags Berlinerblau. — 4. Beim Uebergiefsen von frisch gefälltem Eisenoxydoxydulhydrat mit wässriger Blausäure. Bei Anwendung überschüssiger Blausäure entsteht eine purpurfarbige Lösung, welche beim Verdunsten blaue und purpurne Ringe absetzt; blofs letztere lösen sich wieder in Wasser und zwar mit Purpurfarbe, welche durch wenig Chlor in Blau verwandelt, durch mehr Chlor entfärbt wird, worauf Kali nichts niederschlägt. Vauquelin. — 5. Beim Uebergiefsen von Einfachcyaneisen mit einem Eisenoxydsalz, welches sich dabei in Oxydulsalz verwandelt. $3C^6N^3Fe^3 + 2Fe^2Cl^3 = C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2 + 6FeCl$. — 6. Beim Zusammenbringen von Eisenblausäure mit einem Eisenoxydsalz. $3C^6N^3FeH^2 + 2Fe^2Cl^3 = C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2 + 6HCl$. Dieser Niederschlag ist frei von Blutlaugensalz. — 7. Beim Einwirken von Luft, wässrigem Chlor, oder Salpetersäure auf Einfachcyaneisen. $3C^6N^3Fe^3 + 3O = C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2 + Fe^2O^3$. Bei der Oxydation durch Luft bleibt hiernach Eisenoxydhydrat beigemengt, welches sich bei der durch Salpetersäure oder einem Gemisch derselben mit Schwefelsäure lösen würde, und beim Einwirken von Chlor entsteht sich lösendes Fe^2Cl^3. — 8. Beim Einwirken von Luft, wässrigem Chlor oder Salpetersäure auf Eisenblausäure. $7C^6N^3FeH^2 + 2O$ (oder 2 Cl) $= C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2 + 12C^2NH + 2HO$ (oder 2HCl). — Es könnte aber auch bei 7 und 8 Sechsfünftel-Cyaneisen entstehen; z. B. bei 8: $5C^6N^3FeH^2 + O = C^6N^3Fe^3,C^6N^3Fe^2 + 9C^2NH + HO$. — 9. Beim Einwirken von wässrigem Chlor oder Salpetersäure auf die weifse Verbindung: $C^6N^3FeK^2,C^6N^3Fe^3$. (s. diese.)

In allen den Fällen, in welchen die Bildung von Berlinerblau bei Gegenwart einer Kaliumverbindung vor sich geht, nimmt das Berlinerblau Blutlaugensalz fest gebunden in sich auf, vorzüglich reichlich, wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist. Bei einem reichlicheren Gehalt an Blutlaugensalz ist das Berlinerblau zwar nicht löslich in der salzigen Flüssigkeit, in welcher es erzeugt wurde; decanthirt man aber diese und wäscht es mit Wasser aus, so färbt sich dieses, im Verhältniss, als die löslichen Salze entfernt werden, immer dunkler

blau, indem das Wasser den gröfsten Theil des Blutlaugensalzes, und, durch dessen Vermittlung, viel Berlinerblau aufnimmt. Dieses ist das *lösliche Berlinerblau* von Berzelius und Robiquet. Bei geringerem Gehalt an Blutlaugensalz löst sich das Berlinerblau nicht im Waschwasser auf, sondern tritt an dasselbe sehr langsam das Blutlaugensalz ab, so dass endlich Kalium-freies Berlinerblau bleibt.

Berthollet (*Crell Ann.* 1795, 1, 71; *Statique chim.* 2, 253) scheint zuerst bemerkt zu haben, dass das Berlinerblau Blutlaugensalz mit sich niederreifst. — Fällt man Einfachchloreisen durch überschüssiges Blutlaugensalz, und lässt die Flüssigkeit mit dem weifsen Niederschlage (welcher KCy,2FeCy = $C^6N^3FeK^2,C^6N^3Fe^3$ ist) an der Luft stehen, bis er blau geworden ist, so bleibt sie neutral, und es ist ein ganz oder gröfstentheils in Wasser, aber nicht in Salzlösungen, lösliches Berlinerblau entstanden, daher es mit Salmiaklösungen und zuletzt ein paarmal mit Wasser zu waschen ist. Es wird aus seiner blauen wässrigen Lösung nicht durch Kochen oder Weingeist gefällt, aber durch Salzsäure und mehrere Salze, worauf es sich in reinem Wasser wieder löst. Hydrothion fällt aus der wässrigen Lösung eine schwarze Materie [Schwefeleisen] und bildet Eisenblausäure. Berzelius (*Schw.* 30, 34).

Dieses lösliche Berlinerblau hält immer Blutlaugensalz. Im Verhältniss, als sich der weifse Niederschlag an der Luft bläut, tritt Blutlaugensalz aus demselben in die wässrige Flüssigkeit über. Aber es bleibt um so mehr Blutlaugensalz vom Berlinerblau gebunden und ertheilt ihm Löslichkeit im Wasser, je weniger vollständig die Oxydation stattfindet. Ein solches Berlinerblau tritt selbst nach der Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure an reines Wasser noch Blutlaugensalz ab. Um das lösliche Berlinerblau zu erhalten, muss das Eisenoxydulsalz durch überschüssiges Blutlaugensalz gefällt werden; ist das Eisenoxydulsalz überschüssig, so geht der weifse Niederschlag an der Luft in unlösliches Berlinerblau über. Robiquet (*Ann. Chim. Phys.* 44. 279).

Das durch Fällung von Anderthalbchloreisen mit Blutlaugensalz erhaltene Berlinerblau, mit kaltem Wasser gewaschen, färbt es fortwährend gelb oder grün durch Mittheilung von Blutlaugensalz, und färbt heifses Wasser noch lebhafter. Es zeigt dieses Verhalten, das Blutlaugensalz oder das Anderthalbchloreisen möge bei der Fällung vorwalten, nur dass es in ersterem Falle viel mehr Kalium hält, als im letzteren. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 46, 73; 51, 370).

Fällt man wässriges Blutlaugensalz durch überschüssiges Anderthalbchloreisen, und wäscht den Niederschlag nach 1stündiger Digestion auf dem Filter, so geht zuerst Anderthalbchloreisen hindurch, hierauf eine fast farblose Flüssigkeit, dann eine gelbe, welche Blutlaugensalz und rothes Cyaneisenkalium hält, weil das lufthaltende Wasser einen Theil des Blutlaugensalzes in rothes Cyaneisenkalium und in Eisenoxyd zersetzt, welches dem Berlinerblau beigemengt bleibt. Wäscht man, bis das Durchgehende nicht mehr Eisenoxydulsalze und Silbersalze fällt, so bleibt Kalium-freies Berlinerblau mit etwas Eisenoxyd gemengt, das sich durch Salzsäure entziehen lässt. Also reifst das Berlinerblau selbst beim Ueberschuss von Anderthalbchloreisen Blutlaugensalz mit sich nieder, welches sich aber bei anhaltendem Auswaschen wieder völlig entziehen lässt. Berzelius.

Bringt man Blutlaugensalz und Anderthalbchloreisen genau in dem Verhältnisse zusammen, dass beide vollständig gefällt werden, und wäscht den Niederschlag auf dem Filter aus, so geht zuerst eine farblose Flüssigkeit hindurch, hierauf eine durch Blutlaugensalz und etwas Anderthalbcyaneisenkalium gelb gefärbte, und nach hinreichendem Auswaschen ist das Berlinerblau Kalium-frei. Berzelius (*Pogg.* 25, 387).

Fällt man wässriges Blutlaugensalz durch eine zur Zersetzung unzureichende Menge von Anderthalbchloreisen, und wäscht den Niederschlag auf dem Filter, so geht anfangs eine durch Blutlaugensalz gelb gefärbte Flüssigkeit hindurch; hierauf färbt sich das ablaufende Wasser grün, zuletzt schön dunkelblau. 1. Die zuerst ablaufende dunkelblaue Flüssigkeit lässt beim Abdampfen eine dun-

kelblaue, extractartige, von der Schale abspringende, in Wasser lösliche Masse, welche bei ihrer Zersetzung 54,44 Th. Chlorkalium auf 100 Th. Eisenoxyd liefert, und daher vielleicht 1 At. Blutlaugensalz mit 1 At. Berlinerblau ($C^6N^3FeK^2 + C^6N^3Fe^3,2C^6N^3Fe^2$) ist, wofür es jedoch an Eisen fehlt, daher das Blutlaugensalz etwas überschüssig sein muss. — 2. Die später ablaufende blaue Flüssigkeit, auf wenig abgedampft und durch Weingeist gefällt, liefert ein gelbes Filtrat, welches Blutlaugensalz und rothes Cyaneisenkalium hält, und einen blauen Niederschlag, welcher bei der Analyse 31,92 Th. Chlorkalium auf 100 Th. Eisenoxyd liefert, also 4 K auf etwas mehr als 23 Fe, oder 2 At. Blutlaugensalz auf 3 At. Berlinerblau hält. Leitet man durch eine solche blaue Lösung bei 85° Luft, so wird sie bald gelbgrün, unter Absatz von Eisenoxyd und reinem Berlinerblau und Bildung von rothem Cyaneisenkalium. — 3. Hat man das Berlinerblau nur so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr dunkelblau, sondern nur noch blassblau abläuft, so erscheint es nach dem Auspressen zwischen Papier wie gewöhnliches Berlinerblau, und liefert 23,52 Th. Chlorkalium auf 100 Th. Eisenoxyd, = 2 K : 16 Fe; dieses entspricht der Verbindung von 1 At. Blutlaugensalz und 2 At. Berlinerblau, welche 2 K : 15 Fe erheischt. Berzelius (*Pogg.* 15, 395).

Fällt man Blutlaugensalz warm durch überschüssiges Anderthalbchloreisen, erhält das Gemenge noch einige Stunden in der Wärme, und wäscht das Berlinerblau möglichst gut durch Decanthiren, so behält es noch 1 At. K auf 27 At. Fe zurück. Je mehr ein Berlinerblau Blutlaugensalz enthält, desto blasser blau ist es gefärbt. Williamson.

Alles käufliche und selbst bereitete Berlinerblau tritt an kochendes Wasser unter grüngelber Färbung Blutlaugensalz ab. Wach (*Schw.* 51, 449).

Darstellung im Grofsen. 1. Man fällt ein Eisenoxydsalz durch eine ungenügende Menge von Blutlaugensalz, digerirt den Niederschlag noch einige Zeit mit der darüber stehenden Flüssigkeit, und wäscht ihn gut aus. s. Bildung 1, so wie das (IV, 352 bis 353) wegen des schwierigen Auswaschens allen Blutlaugensalzes aus dem Niederschlage Angeführte.

2. Man fällt Eisenvitriol oder ein anderes Eisenoxydulsalz durch Blutlaugensalz, und lässt auf den weifsen Niederschlag, KFe^2Cy^3, oxydirende Substanzen einwirken. s. Bildung 9, und das (IV, 352) Bemerkte. — Nach Gentele (*Polytechn. J.* 61, 452) mischt man bei Mittelwärme die Lösungen von 100 Th. Blutlaugensalz und von 80 Th. Eisenvitriol, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, erhitzt ihn mit Wasser zum Kochen, fügt hierzu 30 Th. Salpetersäure von 28° Bm und 15 bis 30 Th. Vitriolöl, wäscht ihn aus, und trocknet ihn in der Wärme. Gewöhnlich mengt man ihm noch weifsen Thon oder Stärkmehl bei.

3. Nach folgender Weise, welche die ältere ist, wird das gemeine Berlinerblau dargestellt: Man fällt eine Lösung von 1 Th. Eisenvitriol und 2 bis 4 Th. Alaun durch die nach (IV, 364) dargestellte Blutlauge, wäscht den dunkeln Niederschlag, welcher ein Gemenge von Alaunerde, KFe^2Cy^3, und gewässertem Schwefeleisen ist, so lange mit kaltem Wasser, bis durch den Sauerstoff der im Wasser enthaltenen Luft das Schwefeleisen in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt und weggespült, und das KFe^2Cy^3 unter Abgabe von Blutlaugensalz zu Berlinerblau geworden ist. — Dieses Berlinerblau lässt sich durch Digeriren mit $\frac{1}{2}$ Th. verdünnter Salzsäure und Auswaschen von der meisten Alaunerde, dem basisch schwefelsauren Eisenoxyd, Kalisalzen und andern Unreinigkeiten einigermafsen befreien. Turner. — Man kann das Berlinerblau, um es zu reinigen, in Vitriolöl lösen, daraus durch Wasser fällen und waschen, dann mit Salzsäure digeriren und mit Wasser waschen. Berzelius (*Lehrb.*).

Eigenschaften. Dunkelblaue, fast schwarze, dichte, spröde Masse, von muschligem kupferfarbigen Bruch. Geruch- und geschmacklos, und nicht giftig. Sehr hygroskopisch, so dass es, nach BERZELIUS, nach dem Trocknen im Vacuum bei Mittelwärme, bei 135° noch viel Wasser verliert. — Das mit Alaunerde, Thon u. s. w. verunreinigte Berlinerblau ist blasser und von erdigerem Bruch.

Im Vacuum getrocknet			BERZELIUS	Bei 30 bis 40° an der Luft getrocknet			WILLIAMSON
18 C	108	19,12	39,12 (C + N)	18 C	108	18,24	17,47
9 N	126	22,30		9 N	126	21,28	20,40
7 F	196	34,69	37,90	7 Fe	196	33,11	31,97
15 HO	135	23,89	23,60	18 HO	162	27,37	28,19
$Fe^7Cy^9 + 15HO$	565	100,00	100,62	$+ 18HO$	592	100,00	98,03

BERZELIUS trocknete vor der Analyse das durch Fällen von Anderthalbchloreisen mit Blutlaugensalz erhaltene Berlinerblau im Vacuum neben Vitriolöl bei Mittelwärme; als Er einen andern Antheil im Vacuum bei 135° trocknete, lieferte dieser beim Verbrennen 60,14 Proc. Eisenoxyd, wonach sich annehmen liefse, dass, wofern bei dieser Hitze kein Cyan verloren ging, und wofern dem erhaltenen Eisenoxyd kein Kali beigemengt war, höchstens 12 HO im bei 135° getrockneten Blau enthalten sind. — WILLIAMSON stellte das von ihm untersuchte Blau, um alles Kalium zu beseitigen, durch Fällen von Anderthalbchloreisen mit Eisenblausäure dar, und trocknete es an der Luft blofs zwischen 30 bis 40°, weil sich schon bei dieser Temperatur durch den Blausäuregeruch die anfangende Zersetzung zu erkennen gab. Er nimmt in seiner Verbindung 20 HO an, wofür jedoch die Analyse zu wenig HO liefert. — PORRET betrachtet das Berlinerblau als gewässertes eisenblausaures Eisenoxyd. Dessen Analyse: (*Schw.* 17, 301). Nach dieser Ansicht würde das Berlinerblau B sein $= 2(Fe^2O^3),3(2HFeCy^3) + 12$ Aq. Das Berlinerblau A wäre hiernach: $FeO,Fe^2O^3,2(H^2FeCy^3) + 8Aq.$ — Auch lässt sich das Berlinerblau B betrachten als gewässertes blausaures Eisenoxydoxydul $= 3(FeO,HCy),2(Fe^2O^3,3HCy) + 9Aq.$ Dann wäre das Berlinerblau A $= 3(FeO,HCy),Fe^2O^3,3HCy) + 6Aq.$

Durch Verbrennen des getrockneten Berlinerblau's erhielt WIEGLER 46, THOMSON 48, WESTRUMB 50, ITTNER 52, PROUST 55 und BERZELIUS nach schwächerem Austrocknen 54,66, nach möglichst starkem 58 bis 60 Proc. Eisenoxyd. Diese Abweichungen sind aus der verschiedenen Trockenheit und Reinheit des Berlinerblau's zu erklären.

Zersetzungen. 1. Bei der *trocknen Destillation* entwickelt das Berlinerblau nach SCHEELE: Kohlensäure, blausaures Ammoniak, wenig Oel, und lässt Eisen. Nach PROUST: 5 Maafse kohlensaures Gas gegen 1 M. Kohlenoxydgas; aufserdem Blausäure und blausaures und kohlensaures Ammoniak, kein Oel, und lässt kohlenhaltiges Eisen, an der Luft entzündbar (nach ITTNER und BERZELIUS nur dann, wenn es noch etwas heifs ist). Nach ITTNER wird das Berlinerblau beim Erhitzen blasser blau, zuletzt weifs, und entwickelt dann Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak. Nach BERZELIUS liefert das bei 150° getrocknete Berlinerblau zuerst Wasser, dann neben Wasser ein wenig blausaures Ammoniak, dann neben Wasser viel kohlensaures Ammoniak; bei einer nicht bis zum Glühen gehenden Hitze zeigt der Rückstand, welcher Anderthalb-Kohleneisen ist, ein lebhaftes Erglimmen. VAUQUELIN erhielt aus dem möglichst getrockneten Berlinerblau: Kohlenoxydgas, Blausäure, blausaures Ammoniak, krystallisirtes kohlensaures Ammoniak, und wenig eines gelben, in wässrigem Kali löslichen, öligen Ueberzugs. THOM-

son erhielt Stickgas, ein brennbares Gas, das er für ein eigenthümliches Kohlenwasserstoffgas hält, Wasser und krystallisirtes blausaures Ammoniak. Der nach 2stündigem Glühen in einem Kupferrohr bleibende Rückstand zeigt sich etwas pyrophorisch, wohl durch Kaliumgehalt, und verbrennt mit dem Geruch nach Ammoniak. Thomson (*Ann. Phil.* 16, 217). — Bei behutsamem Erhitzen färbt sich das Berlinerblau unter Wasserverlust blassgrün; es verdankt also dem Wasser seine blaue Farbe. Das hierauf bei stärkerem Erhitzen sich entwickelnde Gas ist völlig vom Kali absorbirbar. Es sublimiren sich in der Vorlage bräunlich gefärbte lange Säulen, die sich zum Theil in der braunen Flüssigkeit der Vorlage lösen. Dieselben riechen stark ammoniakalisch, geben nach der Neutralisation mit Salpetersäure kein Berlinerblau mit Eisenoxydsalzen [warum wurde nicht ein Oxydoxydulsalz angewendet?], geben aber mit Silberlösung einen Niederschlag, der sich wie das mit dem Cyansilber isomere Carbazotsilber verhält (s. Cyansilber). Die Krystalle können daher kein blausaures Ammoniak sein [?], welches ohnehin in Würfeln krystallisirt und flüchtiger ist. Die braune Flüssigkeit der Vorlage, welche einen Theil dieser Krystalle gelöst hält, gibt dieselben Reactionen, wie diese, bräunt Curcuma, und fällt aus Barytwasser kohlensauren Baryt. Auch ist etwas kohlensaures Ammoniak übergegangen. Der völlig erkaltete Rückstand in der Retorte entzündet sich nicht an der Luft; aber noch warm, verbrennt er an der Luft heftig, wie Schiefspulver. Er ist als Paracyaneisen zu betrachten, mit noch etwas unzersetztem Berlinerblau gemengt, welches bei der Digestion mit verdünnter Salpetersäure ungelöst zurückblieb. Die Lösung des Rückstands in Vitriolöl gibt mit Wasser einen Niederschlag von Paracyan, welcher jedoch nicht so rein braun ist, wie das reine. Thaulow (*J. pr. Chem.* 31, 230). — 2. Das scharf getrocknete Berlinerblau entzündet sich bei geringem *Erhitzen an der Luft*, nach Thomson bei 204°, und verbrennt wie Zunder, unter Entwicklung von blausaurem Ammoniak, Vauquelin, von kohlensaurem Ammoniak, Berzelius, zu Eisenoxyd. Hielt das Berlinerblau Blutlaugensalz, so bleibt auch cyansaures Kali zurück. Berzelius (*Lehrb.*) — Schon bei gelindem Erwärmen an der Luft verliert das Berlinerblau Cyan in Gestalt von Blausäure, und wird durch Eisenoxyd verunreinigt. Williamson. $Fe^7Cy^9 + 3HO = 3HCy + Fe^2O^3 + Fe^5Cy^6$. — Durch lufthaltendes Wasser wird das Berlinerblau sehr langsam unter Bildung von Eisenoxyd und von Paracyan zersetzt, aber nicht durch noch so grofse Mengen von luftfreiem Wasser. Berzelius (*Pogg.* 25, 388). — Wäscht man 1 Gramm Berlinerblau 3 Wochen lang mit Wasser aus, wozu 40 Pfund verbraucht werden, so zeigt es sich unverändert, nur dass es einen Stich ins Violette erhalten hat; die nicht am Trichter anliegende, und daher der Luft dargebotene Spitze des Filters hat sich gebräunt, nicht von Eisenoxyd, sondern von Paracyan. 1 Th. frisch gefälltes Berlinerblau mit 10000 Th. Wasser 3 Wochen lang unter Ersetzung des verdunstenden Wassers an der Luft digerirt, färbt sich erst in der dritten Woche grünlich. Berzelius. — 3. *Salpetersäure* und *Vitriolöl* zerstören das Berlinerblau beim Erhitzen durch Abtreten von Sauerstoff. — 4. Wässriges *Chlor* verwandelt es in eine grüne Verbindung [wohl in die von Pelouze IV, 358], welche in Berührung mit Einfach-Chloreisen oder -Chlorzinn wieder blau wird. — Die Verbindung behält nach dem Auspressen ihre grüne Farbe, wird aber sowohl beim Trocknen (selbst ohne Anwendung von Wärme) als beim Waschen mit Wasser wieder blau. Berzelius (*Lehrb.*). — Wässriger Chlorkalk zersetzt das Berlinerblau beim Erhitzen schnell unter Aufbrausen und Bildung einer braunrothen neutralen Flüssigkeit, welche Eisenoxydulsalze blau fällt [also wohl rothes Cyaneisenkalium hält], und beim Abdampfen Krystalle von chlorsaurem Kali gibt, wegen des Kaliumgehalts im Berlinerblau. Liebig (*Pogg.*

15, 571). — 5. Wässriges *salpetersaures Silberoxyd* zersetzt das Berlinerblau bei Mittelwärme unvollständig, beim Erhitzen vollständig, unter Stickoxydentwicklung, in sich lösendes salpetersaures Eisenoxyd und in mit Eisenoxyd gemengtes Cyansilber. WÖHLER (*Pogg.* 1, 235). — 6. Beim Kochen des Berlinerblau's mit *Mennige* und Wasser erhält man durch den Kaliumgehalt eine bleifreie Lösung von rothem Cyaneisenkalium und ein Gemenge von Cyaneisenblei, Eisenoxyd und der überschüssigen Mennige. BERZELIUS (*Jahresber.* 10, 145). — 7. Beim Digeriren mit *Quecksilberoxyd* und Wasser zerfällt das Berlinerblau in sich schon bei Mittelwärme in wenigen Stunden lösendes Cyanquecksilber und in Eisenoxydoxydul. $Fe^7Cy^9 + 9HgO = 9HgCy + (3FeO,2Fe^2O^3)$. — Nach VAUQUELIN hält das Oxydoxydul noch etwas Cyan zurück, und lässt daher beim Auflösen in Säuren ein wenig Berlinerblau. — 8. Die *Alkalien* und die Bittererde zersetzen bei Gegenwart von Wasser, schneller in der Wärme, zum Theil jedoch nur unvollständig, das Berlinerblau in eine Verbindung von 2 At. Cyanalkalimetall und 1 At. Einfachcyaneisen, und in zurückbleibendes Eisenoxyd. $Fe^7Cy^9 + 6KO = 3(K^2FeCy^3) + 2Fe^2O^3$. — Das *Kali* wirkt am kräftigsten zersetzend, und lässt das Eisenoxyd frei von Cyan zurück. PROUST, ITTNER, BERZELIUS. Hierbei müssen 100 Th. Berlinerblau, wenn sie 15 At. Wasser halten (IV, 354), 28,32 Eisenoxyd und 112,25 krystallisirtes Blutlaugensalz liefern (565 : 2 . 80 = 100 : x; und 565 : 3 . 211,4 = 100 : x). THOMSON (*Ann. Phil.* 15, 392) erhielt von, bei 66° getrocknetem, Berlinerblau 37,8 Eisenoxyd und 96,5 Blutlaugensalz; vielleicht war sein Blau durch Zersetzung an der Luft mit Eisenoxyd gemengt. — *Ammoniak* zersetzt das Berlinerblau nach BERZELIUS unvollständig, und lässt eine graubraune basische Verbindung, welche mit Säuren wieder Berlinerblau gibt; auch *Kalk* lässt beim Kochen eine ähnliche, aber hellgelbe basische Verbindung. — *Kohlensaures Kali* oder *Natron* wirkt schwächer als ätzendes. *Doppeltkohlensaures Kali* schwärzt nach GROTTHUSS (*Schw.* 30, 72) das Berlinerblau allmälig, setzt weifses kohlensaures Eisenoxydul ab, und gibt eine Flüssigkeit, aus welcher Säuren sogleich Berlinerblau fällen [wohl weil sie neben dem Blutlaugensalz Eisenoxyd in kohlensaurem Kali gelöst enthält]. Heifses wässriges *kohlensaures Ammoniak* scheidet Eisenoxyd aus. WITTSTEIN. — Auch *kohlensaurer Kalk* zersetzt beim Kochen mit Wasser das Berlinerblau, SCHEELE, GUYTON MORVEAU; auch *kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk* und selbst *kohlensaure Bittererde*, KASTNER (*Kastn. Arch.* 20, 316). Dagegen bestreitet BETTE (*Ann. Pharm.* 22, 148) diese Zersetzbarkeit durch kohlensauren Baryt und Strontian. — 9. Das Berlinerblau wird von wenig kalter *Salzsäure* nicht angegriffen; beim Erhitzen entfärbt es sich, nimmt dann seine blaue Farbe wieder an, entwickelt etwas Blausäure, und hat an die Salzsäure etwas Eisenoxyd abgetreten; hierdurch ist es heller blau und lockerer geworden, und lässt jetzt bei der Behandlung mit Kali nicht braunes, sondern gelbes Eisenoxydhydrat. ROBIQUET. Durch längere kalte Digestion mit überschüssiger sehr concentrirter Salzsäure wird es unter Verlust von Eisenoxyd erst grün, dann gelblich, und wenn man den Rückstand so lange mit der concentrirten Salzsäure wäscht, als diese noch Eisenoxyd entzieht, so bleibt Eisenblausäure. ROBIQUET. — $Fe^7Cy^9 + 6HCl = 2Fe^2Cl^3 + 3H^2FeCy^3$. — Verdünnt man die salzsaure Flüssigkeit vor ihrer Trennung von der Eisenblausäure mit Wasser, so wird das Berlinerblau wieder hergestellt. ROBIQUET. — 10. Wässriges *Hydrothion* verwandelt das Berlinerblau in verschlossenen Gefäfsen allmälig in weifses Einfach-Cyaneisen, PROUST, wovon sich nach ROBI-

QUET gelbliche Krystalle absetzen. Nach BERZELIUS färbt sich das Berlinerblau durch wässriges Hydrothion erst blassblau, dann schmutzigweifs; die Flüssigkeit enthält Eisenblausäure; die weifse Materie ist ein Gemenge von Einfach-Cyaneisen und von Schwefel; sie wird an der Luft wieder blau, und verwandelt sich dadurch zum Theil in lösliches Berlinerblau; aber sowohl der in Wasser lösliche, als der nicht lösliche Theil wird durch Hydrothion geschwärzt. Die Gleichung ist wohl: $Fe^7Cy^9 + 2HS = H^2FeCy^3 + 6FeCy + 2S$; oder: $C^6N^3Fe^3 + 2C^6N^3Fe^2 + 2HS = C^6N^3FeH^2 + 2C^6N^3Fe^3 + 2S$. — 11. In Salzsäure gelöstes *Halbchlorkupfer* entfärbt sogleich das frisch gefällte Berlinerblau. PROUST (*A. Gehl.* 6, 578). — 12. *Eisen*- oder *Zinn*-Feile, mit Berlinerblau und Wasser in verschlossenen Gefäfsen in Berührung, verwandelt es durch Entziehung von Cyan in weifses Einfach-Cyaneisen. — 13. Beim Kochen des Berlinerblau's mit *Mehrfachschwefelkalium* wird Schwefelcyankalium [und Schwefeleisen?] gebildet. PORRET. Etwa so: $Fe^7Cy^9 + 9KS^3 = 9KCyS^2 + Fe^7S^9$.

Verbindungen. *a.* Das Berlinerblau wird mit kaltem *Vitriolöl* weifs, ohne Blausäure zu entwickeln, oder Eisen abzutreten; mit Wasser, Weingeist oder Aether nimmt es, auch bei abgehaltener Luft, seine blaue Farbe wieder an. ROBIQUET. Die weifse kleisterartige Masse löst sich nicht in überschüssigem Vitriolöl; auf einem porosen Ziegelstein im luftleeren Raume getrocknet, lässt sie ein weifses, nicht krystallisches Pulver, *schwefelsaures Berlinerblau*, welches mit Wasser sogleich in Berlinerblau und in verdünnte Schwefelsäure zerfällt. BERZELIUS.

b. Mit *Ammoniak.* — *Ammoniakalisches Berlinerblau, Bleu de prusse ammoniacal.* $3(FeCy,NH^3,HO) + 2(Fe^2Cy^3) + 9HO$. Die Verbindung entsteht zwar bei dem ersten Einwirken von Ammoniak auf Berlinerblau, lässt sich aber so nicht frei von Eisenoxyd erhalten. Man übersättigt die Lösung von Clavierdrath in Salzsäure mit Ammoniak, filtrirt die Flüssigkeit [welche Einfachchloreisenammonium mit überschüssigem Ammoniak hält, III, 249] in wässriges Blutlaugensalz, in welches der Schnabel des Trichters taucht, lässt den erhaltenen weifsen Niederschlag sich an der Luft bläuen, digerirt ihn einige Stunden bei 60 bis 80° mit normal tartersaurem Ammoniak, um das bei der Bläuung erzeugte Eisenoxyd zu lösen, wäscht mit Wasser und trocknet in der Darre. Zuerst entsteht weifses ammoniakalisches Cyaneisen: $3K^2FeCy^3 + 6FeCl + 9NH^3 + 9HO = 6KCl + 9(FeCy,NH^3,HO)$; dieses wird dann an der Luft unter Aufnahme von 3 O und Entwicklung von $6NH^3$ zu ammoniakalischem Berlinerblau und Eisenoxyd: $9(FeCy,NH^3,HO) + 3O = Fe^7Cy^9,3NH^3,9HO + 6NH^3 + Fe^2O^3$. MONTHIERS.

Blaues Pulver, mit einem Stich ins Violette.

			MONTHIERS
18 C	108	19,22	19,2
12 N	168	29,89	30,1
7 Fe	196	34,88	35,0
18 H	18	3,20	3,6
9 O	72	12,81	12,1
$Fe^7Cy^9,3NH^3,9HO$	562	100,00	100,0

Die Verbindung fängt bei 100° an, Blausäure zu entwickeln, behält jedoch bis zu 160°, wobei sich noch kein Ammoniak ent-

wickelt, ihre Farbe. Sie lässt beim Glühen an der Luft Kali-freies Eisenoxyd. Durch Quecksilberoxyd und Wasser wird sie bei Mittelwärme erst in mehreren Tagen zersetzt, aber beim Erhitzen sogleich. Wässrige fixe Alkalien entwickeln sogleich Ammoniak und scheiden Eisenoxyd ab. Wässriges Ammoniak wirkt sehr langsam zersetzend, besonders langsam das verdünnte. Salpetersäure, Salpetersalzsäure, Salzsäure und Schwefelsäure wirken wie auf das Berlinerblau, doch widersteht das ammoniakalische Berlinerblau immer länger der Zersetzung, als das reine. Auch löst es sich nicht in normal tartersaurem Ammoniak, wodurch es sich vom reinen Berlinerblau wesentlich unterscheidet. MONTHIERS (*N. J. Pharm.* 9, 26; auch *J. pr. Chem.* 38, 173; Ausz. *Compt. rend.* 21, 435).

Mit 1/6 Th. (in Wasser gelöster) Oxalsäure liefert das Berlinerblau eine schöne blaue Lösung, welche als blaue Tinte dient. (s. Oxalsäure.) — In wässrigem normal tartersauren Ammoniak löst es sich mit schön violetter Farbe. (s. dieses.)

Das Berlinerblau ist in Wasser, Weingeist, Aether, Oelen und in verdünnten Säuren nicht löslich.

Berlinergrün. $C^6N^3Fe^3,3C^6N^3Fe^2+12HO = FeCy,Fe^2Cy^3+4HO$.
Gewässertes Vierdrittelcyaneisen, grünes Cyaneisen, mittleres Cyaneisen. Früher als Chlorcyaneisen betrachtet; von PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 69, 40; auch *J. Pharm.* 24, 545; Ausz. *Pogg.* 48, 222; Ausz. *J. pr. Chem.* 16, 104) richtig erkannt.

Entsteht beim Einwirken von überschüssigem Chlor auf wässriges Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium, und bei längerem Zusammenstellen des Einfachcyaneisenkaliums mit wässrigen Säuren besonders in der Wärme. PELOUZE.

Man leitet überschüssiges Chlorgas durch wässriges Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium, setzt die weinrothe, durchdringend nach Chlorcyan riechende Flüssigkeit der Luft aus, oder, besser, erhitzt sie bis zum Kochen, sammelt das niedergefallene grüne Pulver, und kocht dieses mit 8 bis 10 Th. concentrirter Salzsäure, welche das etwa beigemengte Eisenoxyd löst und das Berlinerblau zerstört, bis eine abfiltrirte Probe beim Mischen mit Wasser nicht mehr blau wird. Hierauf wäscht man den Rückstand mit Wasser, und trocknet ihn im Vacuum. PELOUZE.

Leichtes grünes, geschmackloses Pulver.

Berechnung nach PELOUZE		
8 C	48	21,43
4 N	56	25,00
3 Fe	84	37,50
4 HO	36	16,07
	224	100,00

Das Wasser des im Vacuum getrockneten Berlinergrüns ist gerade hinreichend, um blausaures Eisenoxydoxydul, und zwar blausaures Magneteisen zu bilden = $FeO,HCy + Fe^2O^3,3HCy$. PELOUZE.

Es entwickelt bei 180° Cyan, nebst wenig Blausäure, und verwandelt sich in einigen Augenblicken in satt violettblaues Berlinerblau. — Der Luft längere Zeit dargeboten, geht es durch Verlust von Cyan in Berlinerblau über. — Es zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure nicht so leicht, wie das Berlinerblau, und muss mehrere

Stunden damit gekocht werden, wenn es ganz zerstört werden soll; die Flüssigkeit hält dann Einfach- und Anderthalb-Chloreisen. — Auch das Chlor zersetzt das Berlinergrün schwieriger, als das Berlinerblau. — Kalilauge zersetzt es sogleich in Eisenoxyd und in eine Flüssigkeit, welche Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium zugleich enthält. PELOUZE. $6(FeCy,Fe^2Cy^3) + 15KO = 6(2KCy,FeCy) + 3KCy,Fe^2Cy^3 + 5Fe^2O^3$, — oder: $2(C^6N^3Fe^3 + 3C^6N^3Fe^2) + 15KO = 6C^6N^3FeK^2 + C^6N^3K^3,C^6N^3Fe^2 + 5Fe^2O^3$.

Zu dieser Verbindung von PELOUZE gehören sehr wahrscheinlich auch folgende Körper:

1. Leitet man Chlorgas durch wässrige Blausäure, fügt dann Kali, hierauf ein Eisensalz hinzu, so erhält man bei hinreichender Concentration einen grünen Niederschlag, der durch Licht oder schweflige Säure zu Berlinerblau wird. Auch gibt wässriges Chlor, erst mit Eisenvitriol, dann mit Blutlaugensalz gemischt, einen grünen Niederschlag, welcher durch Eisen, Eisenvitriol oder schweflige Säure blau wird. Also oxydirt-blausaures Eisen. BERTHOLLET (*Statique chim.* 2, 263). — Man muss die mit Chlorgas gesättigte Blausäure zuerst mit einem Eisensalze, dann mit etwas Kali, hierauf mit etwas Säure mischen, wenn man den grünen Niederschlag erhalten will; er entsteht nicht, wenn man das Kali vor dem Eisensalze hinzufügt. GAY-LUSSAC. — Eben so, wie mit dem Chlorcyan, verhält es sich mit dem Bromcyan. Dagegen gibt Iodcyan einen grünen Niederschlag, man versetze es erst mit Eisenvitriol, dann mit Kali, dann mit Säure, oder erst mit Kali, dann mit Vitriol, dann mit Säure. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 35, 346).

2. Nach JONAS (*N. Br. Arch.* 23, 33) erhält man einen grünen Niederschlag, wenn man überschüssiges Chlorgas durch wässriges Einfachcyaneisenkalium leitet, und mit der erhaltenen dunkelgrüngelben Flüssigkeit Eisenoxydsalze fällt.

3. Beim Kochen der blauen Substanz $K^2Fe^8Cy^{12},9HO$ (s. unten) mit Salpetersäure entsteht ein dunkelgrünes Product, welches 2,24 Proc. K, 35,85 Fe, 23,25 C und 13,45 Wasser hält. Dasselbe bläut sich allmälig im Lichte. Es gibt mit Kalilauge unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat eine braunrothe Lösung, welche sowohl Eisenoxydsalze blau fällt, als auch Eisenoxydulsalze, und welche beim Kochen unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat blasser wird, welches Verhalten auch die Verbindung von PELOUZE zeigt. WILLIAMSON.

4. Frisch gefälltes Berlinerblau, in Berührung mit wässrigem Anderthalbchloreisen, färbt sich dunkelblaugrün. DÖBEREINER.

Hiervon verschieden ist aber wohl folgende grüne Verbindung: Es gibt grüne Modificationen des Cyaneisen-Ammoniums und des Cyaneisen-Kaliums; beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung fällt ein grünes Pulver nieder. Dasselbe erhält man, wenn man blausaures Ammoniak, welches bei längerem Stehen unter Zersetzung braun geworden ist, mit einem Eisenoxydsalze fällt. Der grüne Niederschlag gibt bei der trocknen Destillation, neben einem starken Geruche nach brenzlichem Oel, kohlensaures Ammoniak. Er wird durch Schwefelsäure oder Salzsäure, aber nicht durch desoxydirende Stoffe gebläut. BERZELIUS. [Bewirkt bei der Bereitung dieser Verbindung mittelst zersetzten blausauren Ammoniaks die darin enthaltene braune Materie, die Umwandlung der blauen Farbe in Grün?]

Anderthalb-Cyaneisen. $C^6N^3Fe^2 = Fe^2Cy^3$. *Eisencyanid.*

1. Wässriges rothes Cyaneisenkalium gibt mit Anderthalb-Chloreisen ein klares dunkelbraunes Gemisch, welches man als eine Lösung von Chlorkalium und Anderthalb-Cyaneisen betrachten kann. $K^3Fe^2Cy^6 + Fe^2Cl^3 = 3KCl + 2Fe^2Cy^3$. — Die concentrirtere Lösung bedeckt sich allmälig, schneller bei gelindem Erwärmen, mit einer Haut von Berlinerblau, indem sich, je nachdem sie rothes Cyaneisen-

kalium oder Anderthalbchloreisen im Ueberschusse hält, entweder Cyangas oder Chlorgas entwickelt. Hydrothion, schweflige Säure und andere (beim Anderthalbcyaneisenkalium genannte) desoxydirende Stoffe fällen aus der braunen Flüssigkeit augenblicklich viel Berlinerblau. Gm. (*Schw.* 34, 344). Hierbei scheint zugleich Eisenblausäure zu entstehen (IV, 349, 4).

2. Man fügt zu wässrigem Anderthalbcyaneisenkalium so lange wässriges Anderthalbfluorsiliciumeisen (III, 272), bis alles Kalium als Fluorsiliciumkalium gefällt ist. $3KCy,Fe^2Cy^3 + Fe^2F^3,3SiF^2 = 2Fe^2Cy^3 + 3(KF,SiF^2)$. Die vom Kalisalze abgegossene Flüssigkeit ist dunkelbraungelb und schmeckt herb. Durch freiwilliges Verdunsten lässt sie sich concentriren, aber beim Eintrocknen verwandelt sie sich fast ganz in Berlinerblau. Berzelius (*Lehrb.*).

Das Anderthalbcyaneisen bildet sich nicht beim Mischen von Cyankalium mit Anderthalbchloreisen; hier erhält man Chlorkalium, freie Blausäure und niederfallendes Eisenoxydhydrat; dieses wird jedoch bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit nach Ittner durch die Blausäure desoxydirt, und es bleibt dann beim Auflösen desselben in Salzsäure etwas Berlinerblau. Nach Haidlen u. Fresenius hält die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit etwas Blutlaugensalz.

	Berechnung	
6 C	36	26,86
3 N	42	31,34
2 Fe	56	41,80
Fe^2Cy^3	134	100,00

Das Anderthalb-Cyaneisen bildet mit andern Cyanmetallen Verbindungen, die sich als *Anderthalbcyaneisen-Cyanmetalle*, *Ferrocyanide*, bezeichnen lassen. Auch die 2 Arten von Berlinerblau, so wie das Berlinergrün lassen sich hierher rechnen. Verbindungen des Anderthalbcyaneisens mit den Cyan-Alkalimetallen halten 3 At. Cyan-Alkalimetall auf 1 At. Anderthalbcyaneisen; sie sind gelbroth und in Wasser mit gelber Farbe löslich; ihre wässrige Lösung gibt mit schweren Metallsalzen Niederschläge, welche Verbindungen des Anderthalbcyaneisens mit andern schweren Cyanmetallen sind. Z. B. $3KCy,Fe^2Cy^3 + 3(PbO,NO^5) = 3PbCy,Fe^2Cy^3 + 3(KO,NO^5)$.

Anderthalb-Cyaneisenblausäure. $C^6N^3H^3,C^6N^3Fe^2 = 3HCy,Fe^2Cy^3$.

Dreifach blausaures Eisenoxyd, *Ferridwasserstoffcyansäure* Liebig, *Wasserstoffeisencyanid* Berzelius, *rothe Eisenblausäure*.

1. Man zersetzt Anderthalb-Cyaneisenblei durch Reiben mit, in solchem Verhältniss zu treffender, verdünnter Schwefelsäure, dass die Flüssigkeit weder durch salzsauren Baryt getrübt, noch durch Hydrothion rothbraun gefällt wird. Die decanthirte satt gelbe Lösung gibt beim behutsamen Verdunsten bräunliche Nadeln, stark Lackmus röthend, von säuerlich herbem Geschmacke. — Dampft man die Flüssigkeit bei etwas stärkerer Hitze zur Trockne ab, so bleibt ein Rückstand, der, mit Wasser übergossen, sich mit Knistern zu einem dunkelbraunen Pulver aufbläht, ohne dem Wasser viel mitzutheilen. — Die gesättigte wässrige Lösung der unzersetzten Verbindung ist braun, die verdünnte lebhaft gelb. Sowohl sich selbst überlassen, als erhitzt, setzt sie ein blasses Berlinerblau von krystallischem Ansehen ab; Papier, mit der Lösung getränkt, färbt sich

durch Absatz von Berlinerblau grün. Die Lösung fällt aus Eisenoxydulsalzen Berlinerblau, und färbt Anderthalb-Chloreisen (durch Bildung von Anderthalb-Cyaneisen?) lebhafter braun. GM. (*Schw.* 34, 343).

2. BERZELIUS (*Lehrb.*) fällt aus wässrigem Anderthalb-Cyaneisenkalium durch ungenügende Kieselflusssäure das meiste Kalium, dann durch Weingeist den unzersetzt gebliebenen Theil des Anderthalb-Cyaneisenkaliums, und lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl bei abgehaltener Luft verdunsten.

3. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* 4, 93) zersetzen die gesättigte wässrige Lösung von 329,6 Th. (1 At.) rothem Cyaneisenkalium durch 450 Th. (3 At.) in Weingeist gelöste Tartersäure. Es darf eher das rothe Cyaneisenkalium ein wenig vorwalten, da es durch den Weingeist gefällt wird, als die Tartersäure. Das Kali fällt in Gestalt von Weinstein vollständig nieder. Die abgegossene gelbe saure Flüssigkeit zersetzt sich im Lichte unter dunkelgrüner Färbung.

4. L. POSSELT (*Ann. Pharm.* 42, 167) verfährt wie GM. Nach Demselben setzt die rothbraune Lösung bei längerem Stehen ein hellbraunes Krystallpulver ab; sie wird durch schweflige Säure, durch Zink mit Salzsäure und beim Erwärmen mit Cyankalium sehr leicht reducirt; sie wird beim Kochen völlig in ein dunkelgrünes Pulver und entweichende Blausäure zersetzt. POSSELT nimmt diesen grünen Niederschlag zufolge seiner Analyse für $Fe^2Cy^3,3HO$, und die Zersetzung beim Kochen bestände einfach darin, dass 3 HCy entweichen, und Fe^2Cy^3, mit 3 Wasser vereinigt, bleiben. [Aber ein der Siedhitze widerstehendes grünes Pulver ist schwerlich für Fe^2Cy^3 zu halten, welches, wenigstens nach (IV, 359), eine braune, lösliche, leicht zersetzbare Substanz ist. POSSELT's grünes Pulver kommt wohl mit der grünen Verbindung von PELOUZE $Fe^3Cy^4,4HO$ überein, und bildete sich aus Fe^2Cy^3 beim Kochen unter Cyanentwicklung. $3Fe^2Cy^3 - Cy = 2Fe^3Cy^4$.]

12 C	72	33,49
6 N	84	39,07
3 H	3	1,40
2 Fe	56	26,04
	215	100,00

Blausaures Eisenoxydul-Ammoniak oder Einfach-Cyaneisenammonium.

$C^6N^3Fe(NH^4)^2,3HO = 2NH^4Cy,FeCy + 3HO = 2(NH^3,HCy) + (FeO,HCy)$.

Ammonium-Eisen-Cyanür, flüchtiges Blutlaugensalz.

1. Man digerirt Berlinerblau mit wässrigem Ammoniak, filtrirt, und lässt das überschüssige Ammoniak an der Luft verrauchen. SCHEELE. — So erhält man nur wenig, nach BUNSEN gar nichts, und, wenn das Berlinerblau Blutlaugensalz hält, mit diesem verunreinigt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 46, 79). Auch ich erhielt auf diese Weise bloſs Blutlaugensalz. — 2. Man digerirt Einfach-Cyaneisenblei mit kohlensaurem Ammoniak, und fällt das Salz, da Abdampfen zersetzend wirkt, durch Weingeist. BERZELIUS. — BETTE (*Ann. Pharm.* 23, 120) erhielt bei diesem Fällen durch Weingeist keine Krystalle, sondern einen sich niedersenkenden Syrup, daher zieht er das freiwillige Verdunsten der wässrigen Lö-

sung vor. — 3. Man sättigt Eisenblausäure mit Ammoniak. BERZELIUS. — Die sehr blassgelben durchsichtigen Krystalle sind quadratische Oktaeder, mit dem Blutlaugensalz isomorph. (Fig. 25; e : e'' = 136° 45'.) BUNSEN. Riecht nach Blausäure und Ammoniak, schmeckt beissend und bitter. — Die im Vacuum getrockneten Krystalle, bei abgehaltener Luft erhitzt, färben sich, unter Entwicklung von Wasser und blausaurem Ammoniak, erst grünlich von etwas Berlinerblau, und lassen graugelbes Einfachcyaneisen, welches beim weiteren Erhitzen die bei diesem angegebenen Zersetzungen zeigt. BERZELIUS. — Die trocknen Krystalle sind luftbeständig, BUNSEN; sie färben sich bei längerem Aufbewahren in lufthaltenden Gefäfsen, schneller beim Erwärmen auf 40° blau. BERZELIUS. — Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen blausaures Ammoniak, und lässt beim Zutritt der Luft Berlinerblau fallen. SCHEELE (*Opusc.* 2, 158). — Die Lösung mit Kochsalz freiwillig verdunstend liefert Cyaneisennatrium und eine Verbindung von Cyaneisenammonium mit Salmiak. BUNSEN. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist.

	Krystallisirt		BUNSEN
2 NH^4Cy	88	52,07	50,92
FeCy	54	31,95	31,93
3 HO	27	15,98	17,15
$C^6N^3FeAm^2+3Aq$	169	100,00	100,00

Grünes blausaures Eisenoxydul-Ammoniak. BERZELIUS erhielt beim Digeriren des Berlinerblaues mit Ammoniak neben dem so eben beschriebenen gelben Salze ein grünes, erst aus der syrupdicken Lösung in grünen Nadeln anschiefsendes, aus seiner wässrigen Lösung durch Weingeist als ein grüner Syrup fällbares, dessen Lösung durch überschüssiges Ammoniak braun, beim Verdampfen desselben wieder grün wurde, und dann das (IV, 359) beschriebene grüne Pulver fallen liefs, wobei die übrige Flüssigkeit noch unverändertes grünes Salz enthielt.

Cyaneisenammonium - Bromammonium. ($2NH^4Cy,FeCy$) + NH^4Br. — Schiefst aus der gemischten wässrigen Lösung der beiden Salze leicht in weingelben, glänzenden, luftbeständigen, spitzen Rhomboedern an. Fig. 151; oft mit abgestumpften Seitenkanten; $r^1 : r^3$ oder r^5 = 105° 15'; $r^3 : r^5$ = 75° 30' ungefähr. Sie verknistern beim Erhitzen, und lassen nach dem Glühen an der Luft Eisenoxyd. Sie lösen sich leicht in Wasser, und ihre Lösung zersetzt sich beim Kochen. K. HIMLY u. R. BUNSEN (*Pogg.* 38, 208).

Cyaneisenammonium - Salmiak. ($2NH^4Cy,FeCy$) + NH^4Cl. — 1. Man digerirt Berlinerblau mit einer wässrigen Lösung von Salmiak und Ammoniak. — 2. Man lässt ein wässriges Gemisch von Cyaneisenammonium und Salmiak krystallisiren. — Nach 1 u. 2 sind die erhaltenen Krystalle durch beigemischtes Cyaneisen grün gefärbt; daher am besten: 3. Man kocht einige Zeit 1 Th. Blutlaugensalz mit 1 Th. Salmiak und 6 Th. Wasser, und kühlt die vom Cyaneisen abfiltrirte Flüssigkeit langsam ab. Zuerst krystallisirt diese Verbindung, hierauf freier Salmiak; die Krystalle des ersteren Salzes werden nach dem Trocknen von denen des Salmiaks mechanisch geschieden, in Wasser gelöst, und durch Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl zum Anschiefsen gebracht.

Weingelbe, durchsichtige, glasglänzende, luftbeständige Krystalle, theils spitzige Rhomboeder, mit denen der vorigen Verbindung übereinkommend, theils stumpfere, durch Abstumpfung der Scheitel-

kanten der spitzigeren entstehend. Oft noch mit P-Fläche und den Flächen σ der 6seitigen Säule. Winkel des spitzigeren Rhomboeders: r^1 : r^3 oder r^5 = 105° 50′; r^3 : r^5 = 75° 38′, ungefähr. Winkel des stumpferen Rhomboeders: r^1 : r^3 oder r^5 = 82° 54′; r^3 : r^5 = 96° 52′, ungefähr. — Die Krystalle verknistern heftig und lassen beim Glühen an der Luft Eisenoxyd. — Vitriolöl entwickelt daraus Salzsäure, löst den Rest bei gelindem Erwärmen auf, und wirkt dann nahe bei seinem Siedpuncte zersetzend auf die Cyanverbindung. Die wässrige Lösung des Salzes zerfällt beim Kochen in entweichendes Cyanammonium, niederfallendes Cyaneisen und gelöst bleibenden Salmiak. Sie fällt die Metalllösungen nach Art des Blutlaugensalzes, während der Salmiak gelöst bleibt. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser. BUNSEN (*Pogg.* 36, 409).

	Krystallisirt		BUNSEN
2 NH^4Cy	88	39,57	38,01
FeCy	54	24,28	25,68
NH^4Cl	53,4	24,01	25,66
3 HO	27	12,14	
$(2NH^4Cy,FeCy),NH^4Cl,3HO$	222,4	100,00	

Anderthalb-Cyaneisenammonium oder *Blausaures Eisenoxyd-Ammoniak.* $C^6N^3(NH^4)^3,C^6N^3Fe^2+6Aq = 3NH^4Cy,Fe^2Cy^3+6Aq$. — Man leitet durch wässriges Einfachcyaneisenammonium so lange Chlorgas, bis die Flüssigkeit nicht mehr Eisenoxydsalze (die von allem Oxydulsalz frei sind) blau fällt, dampft sie bis zu einem gewissen Puncte ab, mischt sie mit starkem Weingeist, lässt das Filtrat freiwillig verdunsten, befreit die erhaltenen rothen Säulen von den darauf sitzenden gelben Salmiakwürfeln, löst sie nochmals in Wasser und lässt sie durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren. BETTE *Ann. Pharm.* 23, 117). — Leitet man Chlorgas durch wässriges Einfachcyaneisenammonium, so bilden sich sogleich unter Aufbrausen der Flüssigkeit weifse Nebel von Salmiak; sie setzt ein rothes Pulver ab, färbt sich dann unter Abnahme des Aufbrausens dunkelroth, und verliert die Eigenschaft, Eisenoxydsalze blau zu färben. Aber beim Abdampfen selbst unter 40°, und schon bei längerem Aufbewahren, zersetzt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von Cyan und Ausscheidung von viel Berlinerblau; das Filtrat hiervon bläut weder die Eisenoxydsalze, noch die Oxydulsalze, und hält nur noch Salmiak und Chloreisen. KRAMER (*J. Pharm.* 15, 98). Wahrscheinlich hatte KRAMER das Chlor zu reichlich einwirken lassen.

Rubinrothe, kurze, schiefe rhombische Säulen. Luftbeständig. BETTE.

Die Krystalle verlieren bei 100° in 6 Stunden blofs 2 Proc., zum Theil aus Ammoniak bestehend, so dass beim Wiederauflösen etwas Berlinerblau zurückbleibt. Bei stärkerem Erhitzen verknistern sie, und lassen ein Gemenge von Kohle und oxydirtem Eisen. Sie lösen sich leicht in Wasser. Die Lösung setzt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag ab; sie wird nicht durch Weingeist gefällt. BETTE.

	Krystallisirt		BETTE	Oder:		
3 NH^4	54	16,88	16,96	3 NH^3	51	15,94
2 Fe	56	17,50	16,90	Fe^2O^3	80	25,00
6 Cy	156	48,75	49,33	6 HCy	162	50,62
6 HO	54	16,87	16,81	3 HO	27	8,44
	320	100,00	100,00		320	100,00

Einfach-Cyaneisenkalium. $K^2FeCy^3 = C^6N^3FeK^2$.

Blutlaugensalz, weifses Cyaneisenkalium, eisenblausaures Kali, phlogistisirtes Alkali, dreifach blausaures Kali, blausaures Eisenkali, blausaures Eisenoxydulkali, Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür.

Bildung. Beim Zusammenbringen folgender Stoffe mit einander entsteht sich lösendes Cyaneisenkalium: Einfachcyaneisen mit wässrigem Cyankalium. — Eisenblausäure mit reinem oder kohlensaurem Kali. — Eisenoxydulhydrat mit Cyankalium unter Bildung von Kali. $3KCy + FeO = K^2FeCy^3 + KO$. — Einfachcyaneisen mit wässrigem Kali unter Ausscheidung von Eisenoxydul. $3FeCy + 2KO = K^2FeCy^3 + 2FeO$. — Berlinerblau A oder B mit wässrigem Kali, unter Ausscheidung von Eisenoxydoxydul, oder von Eisenoxyd. — Verbindungen des Einfachcyaneisens mit vielen andern Cyanmetallen, beim Zusammenbringen mit wässrigem Kali. Z. B. $Cu^2FeCy^3 + 2KO = K^2FeCy^3 + 2CuO$. — Eisen mit wässrigem Cyankalium, bei abgehaltener Luft unter Wasserstoffgasentwicklung. Sehr langsam bei Mittelwärme, schneller beim Kochen. GEIGER (*Ann. Pharm.* 1, 60). $Fe + 3KCy + HO = K^2FeCy^3 + KO + H$. — Beim Zutritt der Luft oxydirt sich das K nicht durch den O des HO, sondern der Luft, welcher rasch absorbirt wird. LIEBIG. — Schwefeleisen mit wässrigem Cyankalium unter Bildung von Schwefelkalium. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 38, 20). $FeS + 3KCy = K^2FeCy^3 + KS$. — Nach HAIDLEN u. FRESENIUS (*Ann. Pharm.* 43, 133) löst sich frisch gefälltes Einfachschwefeleisen nur langsam in warmem wässrigen Cyankalium, aber schnell bei Zusatz von Kali. — Ein Eisenoxydulsalz mit wässrigem Cyankalium; der zuerst gebildete rothgelbe Niederschlag löst sich in überschüssigem Cyankalium beim Erwärmen zu Blutlaugensalz auf. LIEBIG. $FeO,SO^3 + 3KCy = K^2FeCy^3 + KO,SO^3$.

Darstellung im Grofsen. Man erhitzt mittelst Flammfeuers bis über den Schmelzpunct 75 Pfund Pottasche in einem etwas schräg gestellten gusseisernen birnförmigen Kolben (oder 3mal so viel Pottasche in einer 5 Fufs langen, $3^1/_2$ Fufs breiten und 4 bis 6 Zoll tiefen gusseisernen Schale), und trägt hierein allmälig in erst kleineren, dann gröfseren Antheilen, unter fleifsigem Umrühren, 65 Pfund Kohle von Blut, Horn, Klauen und Abfällen von Haut oder Leder, nebst 2 Pfund Eisenfeile oder Hammerschlag (oder 3mal so viel). Es erfolgt, besonders anfangs, starkes Aufblähen, durch kohlensaures Gas und brennbare Dämpfe und Gase, die mit Flamme verbrennen, hervorgebracht. Auch dienen die genannten thierischen Theile im unverkohlten Zustande; doch erkälten sie durch stärkere Gas- und Dampf-Bildung bedeutender das kohlensaure Kali. Man glüht, bis die Masse in ruhigen dicklichen Fluss gekommen ist und weifse Nebel [von Cyankalium?] entwickelt, und schöpft sie heraus. Diese *Schmelze* beträgt von 75 Pf. Pottasche 95 bis 98 Pf. und liefert 18 bis 22 Pf. krystallisirtes Blutlaugensalz. Zu diesem Zwecke löst man sie nach dem Erkalten unter Umrühren in Wasser, welches mäfsig erwärmt wird, bis die Lösung 1,148 spec. Gew. zeigt, subsidirt und decanthirt, und behandelt den ungelösten Rest noch 2mal eben so mit Wasser, und zwar das letzte Mal unter Erhitzen bis zum Kochen. Ein Zusatz von essigsaurem Eisenoxydul zu dem Ge-

menge von Schmelze und Wasser, wodurch das noch nicht mit Cyaneisen verbundene Cyankalium in Cyaneisenkalium und essigsaures Kali verwandelt wird, bis sich die Ammoniakentwicklung verringert, ist dienlich. Der ungelöste Rest wird noch mit Wasser gewaschen, welches später zur Lösung frischer Schmelze benutzt wird. Die ausgelaugte, durch entfärbende Wirkung ausgezeichnete Kohle, *Blutlaugenkohle,* wird zum Entfärben und Düngen benutzt. — Die 3 vereinigten Lösungen werden durch Subsidiren und Decanthiren völlig geklärt, dann bei höchstens 95° bis zu 1,27 spec. Gew. abgedampft und ins Krystallisirfafs abgelassen, worauf nach einigen Tagen die Mutterlauge von den erhaltenen Krystallen geschieden, auf 1,49 spec. Gew. abgedampft und unter Umrühren erkältet wird. Die von diesen letzten Krystallen abfliefsende Mutterlauge wird abgedampft und statt Pottasche zu einer folgenden Schmelzung verwendet. Die erhaltenen Krystalle des ersten und zweiten Anschusses werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Nach GENTELE (*Polytechn. J.* 61, 289) und HOFFELMEYER u. PRÜCKNER zusammengestellt durch MOHR (*Ann. Pharm.* 23, 160).

Auf 10 Th. Pottasche nimmt man gewöhnlich 10 Th. unverkohlte, oder 8 Th. verkohlte Thiersubstanz, mit 3 bis 4 Proc. Eisenfeile gemengt. — Das Cyankalium entsteht beim Schmelzen von Thiersubstanzen mit kohlensaurem Kali auf doppelte Weise: 1. Das aus dem Gemenge aufsteigende kohlensaure Ammoniak gibt mit dem geschmolzenen Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali Cyankalium; s. *Bildung des Cyans* 4 (IV, 304). 2. Die stickstoffhaltige Kohle bildet mit dem kohlensauren Kali unmittelbar Cyankalium; s. *Bildung des Cyans* 5 (IV, 304). Daher liefert die unverkohlte Thiersubstanz, welche viel mehr kohlensaures Ammoniak entwickelt, mehr Cyankalium. [Nach DESFOSSES (IV, 305) erhält man in beiden Fällen gleichviel, aber Techniker bestreiten diese Behauptung.] — Da das Cyaneisenkalium in der Glühhitze zerstört wird, so kann es auch in der Schmelze noch nicht gebildet vorhanden sein. Wenn man daher die Schmelze mit Branntwein behandelt, so zieht dieser alles Cyan in Gestalt von Cyankalium aus, und der Rückstand tritt dann an kochendes Wasser keine Spur von Blutlaugensalz ab. Wenn man aber die weingeistige Lösung mit dem ausgewaschenen Rückstand und mit Wasser digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem das Cyankalium in Cyaneisenkalium übergeht. Also verwandelt sich das Cyankalium erst beim Lösen der Schmelze in heifsem Wasser in Cyaneisenkalium. Hierzu trägt nach den oben angegebenen Bildungsweisen des Cyaneisenkaliums theils das metallische Eisen in der Schmelze bei, theils das darin enthaltene Schwefeleisen, welches dadurch gebildet wird, dass die 12 bis 16 Proc. schwefelsaures Kali, welche in der Pottasche vorzukommen pflegen, durch die Kohle zu Schwefelkalium reducirt werden, welches dann sowohl mit der beigemengten Eisenfeile, als mit dem Eisen der Schmelzgefäfse, die daher durch 10 bis 12 Schmelzungen durchlöchert werden, das leicht schmelzbare, sich in der ganzen Masse vertheilende Schwefeleisenkalium erzeugt. Da es meistens an Eisen fehlt, um alles Cyankalium in Cyaneisenkalium zu verwandeln, und also viel Cyankalium in der Lösung bleibt, welches beim Abdampfen in Ammoniak und ameisensaures Kali zerfällt, so erhält man statt 30 bis 35 Proc. Blutlaugensalz, die man erhalten sollte, höchstens blofs 15 Proc. Man füge daher der wässrigen Lösung der Schmelze noch metallisches Eisen oder Schwefeleisen hinzu; oder man versetze sie während des Kochens mit schwefelsaurem Eisenoxydul, bis der schwarze Niederschlag von Schwefeleisen (vom Schwefelkalium herrührend) bleibend zu werden anfängt. Die von den hierauf beim Erkalten erhaltenen Blutlaugensalzkrystallen abgegossene Mutterlauge hält dann schwefelsaures Kali und Schwefelkalium. — Aufserdem hat man auf 100 Th. Pottasche, je nach ihrem Gehalt an schwefelsaurem Kali, 12 bis 20 Th. Eisenfeile zu nehmen, damit alles gebildete Schwefelkalium in Schwefeleisenkalium verwandelt werde, sonst tritt das Schwefelkalium einen Theil

des Schwefels an Cyankalium ab, und verwandelt es in Schwefelcyankalium, wodurch dieses für die Blutlaugensalz-Gewinnung verloren geht. Damit entsteht zugleich in der Masse genug Schwefeleisen, um beim Auflösen der Schmelze alles Cyankalium in Cyaneisenkalium umzuwandeln. — Es kann auch beim Schmelzen etwas cyansaures Kali entstehen, theils durch Luftzutritt, theils sofern sich Cyankalium mit schwefelsaurem Kali in cyansaures Kali und Schwefelkalium zersetzt. [Sollte das cyansaure Kali durch die überschüssige Kohle nicht wieder zu Cyankalium reducirt werden?] Dieses cyansaure Kali zerfällt dann beim Auflösen der Schmelze in heifsem Wasser in Kohlensäure und Ammoniak. Liebig (*Ann. Pharm.* 38, 20).

Wenn man Schmelze, aus 100 Pfund Pottasche, 400 Pf. Hornkohle und 10 Pf. Eisenfeile bereitet, gepulvert in einem Trichter so lange mit einem Gemisch von gleichviel Wasser und Weingeist von 36° Bm wäscht, bis sich nichts mehr löst, so zerfällt die Waschflüssigkeit in 2 Schichten, deren untere kohlensaures Kali und deren obere nur wenig Cyankalium hält, und der so ausgewaschene Rückstand tritt an heifses Wasser eben so viel Blutlaugensalz ab, als man aus der Schmelze auf dem gewöhnlichen Wege erhält. Also ist das Cyaneisenkalium wenigstens in der im Grofsen bereiteten Schmelze schon gebildet enthalten; entstände es erst beim Digeriren derselben mit Wasser, so müssten die aus Eisenblech bestehenden Auslaugepfannen rasch zerfressen werden, während sie doch 10 Jahre und länger halten. Runge (*Pogg.* 66, 95).

Weingeist von 83 Proc. zieht aus der Schmelze neben Schwefelcyankalium nur wenig Cyankalium, und die Lösung, an der Luft verdunstet, lässt unter Ammoniakentwicklung doppelt kohlensaures Kali; sie gibt mit Anderthalbchloreisen ein blutrothes Gemisch, welches sich im Sonnenlichte an der Luft gelb färbt und viel Krystalle von Blutlaugensalz absetzt. — Die mit Weingeist ausgezogene Schmelze theilt bei der Digestion mit Wasser diesem Blutlaugensalz mit. — Eine mit überschüssigem Eisen dargestellte Schmelze tritt bei der Digestion mit Weingeist kein Schwefelkalium an ihn ab, denn Salzsäure entwickelt kein Hydrothion; aber der ungelöste Rückstand theilt dem Wasser, womit er längere Zeit digerirt wird, Schwefelkalium mit, und die klare wässrige Lösung setzt beim Verdunsten, auch bei niedriger Temperatur, viel schwarzen Schlamm ab. [Das an das Schwefeleisen gebundene Schwefelkalium widersteht der lösenden Wirkung des Weingeists, es löst sich aber im Wasser in Gesellschaft von einem Theil des Schwefeleisens, der dann niederfällt im Verhältniss, als beim Abdampfen an der Luft das Schwefelkalium zerstört wird.] — Die von gewöhnlicher Schmelze erhaltene Blutlauge färbt sich bei längerer Digestion an der Luft lebhafter gelb, nicht durch Zunahme von Blutlaugensalz, sondern durch Schwefelkalium [welches vielleicht aus dem Einfach- in ein Mehrfach-Schwefelkalium übergeht]. — Die Schmelze mit Wasser bei abgehaltener Luft erhitzt, entwickelt kein Wasserstoffgas. [Dieses ist nicht nöthig, falls genug Schwefeleisen vorhanden ist.] — Auch eine bei möglichst abgehaltener Luft bereitete Schmelze entwickelt beim Lösen in Wasser viel Ammoniak, und noch mehr, wenn man Eisenvitriol zufügt, welcher aufserdem dadurch schadet, dass er einen Theil des Kalis in schwefelsaures Kali verwandelt. — Die Mutterlauge der Blutlaugensalzkrystalle hält viel ameisensaures und doppelt kohlensaures Kali. J. J. Stäger (briefl. Mittheilung).

Schmelze, aus der Ettlinger Fabrik von Otto Pauli, trat an kochendem Weingeist von 34° Bm etwas Schwefelcyankalium und Schwefelkalium, nebst viel Aetzkali ab, aber kein Cyankalium, denn die Flüssigkeit gab bei Zusatz von Eisenoxydoxydulsalz, dann Salzsäure kein Berlinerblau; war dieser Weingeist mit seinem halben Volum Wasser verdünnt, so zog er beim Kochen viel Blutlaugensalz aus, welches beim Erkalten krystallisirte. Diese Schmelze entwickelte beim Kochen mit Wasser nicht merklich Ammoniak. Gm.

Das käufliche Blutlaugensalz ist häufig mit kohlensaurem und schwefelsaurem Kali verunreinigt. — Zur Reinigung löse man es in möglichst wenig heifsem Wasser, lasse durch Erkälten das schwefelsaure Kali nebst einem Theil des Blutlaugensalzes anschiefsen, fälle die davon abgegos-

sene Mutterlauge durch Weingeist, wasche das gefällte Blutlaugensalz mit Weingeist und lasse es noch einmal aus Wasser krystallisiren.

Darstellung im Kleinen. Man trägt in kochende Kalilauge so lange reines Berlinerblau, als sich dieses braun färbt, filtrirt, wäscht aus und dampft zur Krystallisation ab. Da das so erhaltene Salz, besonders, wenn das Berlinerblau weniger rein war, mit kohlensaurem, phosphorsaurem, schwefelsaurem und Alaunerde-Kali, mit kohlensaurem Eisenoxydkali, PROUST, und mit dem grünen Blutlaugensalz verunreinigt sein kann, so reinigt man es durch Aussuchen der Krystalle und wiederholtes Auflösen und Krystallisiren; — oder man erhitzt das Salz nach BERZELIUS erst gelinde, bis zum Verwittern, dann bis zum Schmelzen, löst es in Wasser auf, wo Kohle und Kohlenstoffeisen ungelöst bleiben, verwandelt das in der Lösung enthaltene kohlensaure und blausaure Kali durch Essigsäure in essigsaures, fällt die vorhandene Schwefelsäure durch eine angemessene Menge von essigsaurem Baryt, filtrirt, dampft ab, schlägt das Blutlaugensalz durch Weingeist nieder und lässt es 2mal aus der Auflösung in heifsem Wasser krystallisiren, wo es blassgelb erscheint; — oder man fügt nach KLAPROTH so lange verdünnte Schwefelsäure zu seiner wässrigen Lösung, als Berlinerblau niederfällt, filtrirt, dampft ab, sucht die Krystalle des Blutlaugensalzes aus, löst dieselben in Wasser, und entfernt daraus den Rest von Schwefelsäure durch Barytwasser; — oder man erwärmt nach HENRY die vom zersetzten Berlinerblau abfiltrirte Aetzlauge 1 Stunde lang mit wenig Schwefelsäure, filtrirt, und wiederholt die Behandlung mit Schwefelsäure, wenn diese noch Berlinerblau niederschlägt, worauf man die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit wässrigem Kali auszieht, filtrirt, und das so erhaltene eisenoxydfreie Blutlaugensalz erst durch Abdampfen und Erkälten, wo etwas schwefelsaures Kali anschiefst, dann durch etwas Barytwasser von aller Schwefelsäure befreit.

Das nach einer dieser Weisen erhaltene krystallisirte Blutlaugensalz ist endlich durch längeres Erhitzen seines Pulvers auf 100° vom Wasser zu befreien.

Eigenschaften. Weifses Pulver oder zerreibliche Masse; neutral gegen Pflanzenfarben, geruchlos, von süfslich salzig bitterlichem Geschmacke.

	Nach BERZELIUS		ROBIQUET
6 C	36	19,53	42,91
3 N	42	22,77	
Fe	28	15,18	14,42
2 K	78,4	42,52	41,36
K^2FeCy^3	184,4	100,00	98,69

Zersetzungen. 1. Das Cyaneisenkalium schmilzt kurz vor dem Glühen, entwickelt bei abgehaltener Luft unter langsamem Blasenwerfen Stickgas, und lässt ein Gemenge von Cyankalium und Zweifachkohlenstoffeisen (III, 206, f). BERZELIUS. $C^6N^3FeK^2 = 2C^2NK + FeC^2 + N$. — So wie es nur eine Spur Wasser hält, entwickelt es neben dem Stickgas auch ein wenig Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak. GEIGER (*Ann. Pharm.* 1, 59). — Auch nach möglichst gutem Trocknen hält es noch etwas Wasser, und liefert daher im Anfange Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak, Kohlenoxydgas und Sumpfgas; der Rest hält neben Cyankalium kein Kohlenstoffeisen, sondern ein Gemenge von Eisen und Kohle, denn das Eisen ist magnetisch, rostet unter Wasser und löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwicklung. ROBIQUET. — Auch beim Glühen mit verglaster Boraxsäure, welche auch immer noch etwas Wasser hält, entwickelt das Cyaneisenkalium unter starkem Aufblähen Sumpfgas, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak, kein Cyan. ROBIQUET.

2. An der Luft unter beständigem Umrühren fast bis zum Glühen erhitzt, oxydirt es sich zu Eisenoxyd und cyansaurem Kali,

doch entwickelt es wegen der Feuchtigkeit der Luft zugleich etwas Ammoniak. CAMPBELL (*Ann. Pharm.* 28, 52). Ein Gemenge von Cyaneisenkalium und Braunstein, an der Luft entzündet, verglimmt unter Bildung von cyansaurem Kali und Eisenoxyd. WÖHLER, LIEBIG. — s. cyansaures Kali. — Ein feines Gemenge von 1 Th. trocknem oder krystallisirtem Blutlaugensalz und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Th. Braunstein, zu einem Kegel geformt und durch eine Kohle entzündet, brennt unter fortschreitendem Glühen und Entwicklung von viel kohlensaurem Ammoniak zu einem braunen Gemenge von cyansaurem Kali, Eisenoxyd und Manganoxydoxydul; das Innere des Kegels ist grün, und verglimmt auch noch, wenn es warm der Luft dargeboten wird. LIEBIG (*Kastn. Arch.* 6, 147). — Der Rückstand hält auch Cyankalium, WÖHLER (*Pogg.* 5, 386), und viel kohlensaures Kali, CAMPBELL.

3. Das Blutlaugensalz wird beim Schmelzen mit salpetersaurem Ammoniak sogleich zersetzt, unter Rücklassung von Eisenoxyd. EMMET (*Sill. amer. J.* 18, 258). — Mit $\frac{3}{4}$ Th. Salpeter gemengt, und nach und nach in einen glühenden Tiegel getragen, liefert es unter Verpuffung ein schwarzes Gemenge von unzersetztem Cyaneisenkalium, Cyankalium, cyansaurem Kali, kohlensaurem Kali, Eisenoxyd [-Metall?] und Kohle. WÖHLER (*Gilb.* 73, 165).

4. Das krystallisirte oder gelöste Cyaneisenkalium wird im Lichte (nicht im Dunkeln) unter Entwicklung von Blausäure, Ausscheidung von Eisenoxyd oder Berlinerblau und Annahme einer alkalischen Reaction zersetzt. N. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 345). — In ein Glasrohr eingeschmolzen, setzt die Lösung im Sonnenlichte ein braunes Pulver ab, wird alkalisch und riecht nach Blausäure. An der Luft färbt sich die gelbe Lösung beim Einwirken des Lichtes, besonders des Sonnenlichtes, grün, setzt nach längerer Zeit ein blaues Pulver ab, reagirt alkalisch, und liefert, wenn Licht und Luft längere Zeit einwirkten, beim Krystallisiren nicht mehr quadratische Tafeln, sondern dendritische Efflorescenzen. Auch die fein gepulverten Krystalle zeigen im Sonnenlichte eine ähnliche Veränderung, unter grünblauer Färbung, schneller das aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällte Salz. Beim Auflösen in Wasser scheidet sich dann ein blaues, bisweilen auch braunes Pulver ab. N. FISCHER. — Die bis zur Farblosigkeit verdünnte wässrige Lösung hält sich in einer völlig damit gefüllten Flasche im Dunkeln, setzt aber im Lichte gelbes Eisenoxyd ab, dessen Menge beim Aufkochen zunimmt; ist die Flasche nur theilweise gefüllt, so zeigt sich beim Oeffnen nach der Insolation Blausäuregeruch. Mit der verdünnten Lösung getränktes Leinen oder Papier, im Schatten getrocknet, entwickelt keine Blausäure, und zeigt sich kaum gefärbt; aber nach dem Trocknen in der Sonne, wobei sich Blausäure entwickelt, ist es gelb; das durch mehrtägige Insolation stark gelb gefärbte Leinen gibt dann mit Wasser eine tiefgelbe Lösung, welche beim Kochen Eisenoxyd absetzt und alkalisch reagirt. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 67, 87). — Die wässrige Lösung, bei Luftzutritt gekocht, entwickelt Ammoniak, HOLLUNDER, WACH; dagegen in Destillirgefäfsen Blausäure, WACH (*Schw.* 51, 449).

5. Im galvanischen Kreise verwandelt sich das wässrige Blutlaugensalz am +Pole ohne Sauerstoffgasentwicklung in Anderthalbcyaneisenkalium, während am —Pole Wasserstoffgas und Kali auftritt. Dreht man nach dieser Zersetzung den Strom um, so erhält man am jetzigen —Pole Kali, und am +Pole kein Anderthalbcyaneisenkalium, sondern eine Lackmus nicht röthende Substanz, die sich schnell in Berlinerblau verwandelt, also wohl Einfachcyaneisen ist. SMEE. Auch SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 30, 145) erhielt am +Pole rothes Cyaneisenkalium.

6. *Chlor*gas, durch die Lösung des Einfachcyaneisenkaliums geleitet, bis sie Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, verwandelt es in Anderthalbcyaneisenkalium und Chlorkalium. Gm. $2K^2FeCy^3 + Cl = 3KCy,Fe^2Cy^3 + KCl$. — Bei weiterem Durchleiten von Chlor erleidet das erzeugte Anderthalbcyaneisenkalium die bei diesem angegebene Zersetzung. — Auch *Brom* verwandelt das Einfach-Cyaneisenkalium in Anderthalb-Cyaneisenkalium. Smee. — *Iod* wirkt auf das wässrige Blutlaugensalz schwächer ein, als Chlor und Brom, scheint jedoch auch einen Theil desselben in Anderthalb-Cyaneisenkalium zu verwandeln. — Die wässrige Lösung von 1 At. Blutlaugensalz löst mit Leichtigkeit gegen 1 At. Iod auf. Die dunkelrothe Lösung, welche viel freies Iod hält, gibt sowohl mit Eisenoxydul- als mit Eisenoxyd-Salzen Berlinerblau. Sie lässt beim freiwilligen Verdunsten, wobei Iod entweicht, eine weifsliche amorphe Masse, worin sich Iodkalium befindet, und welche entweder eine eigenthümliche Verbindung ist (*Iodoferrocyanate of potash*), oder ein Gemenge von Iodkalium, und von Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium, wogegen jedoch die Farbe und der Mangel an Krystallisation spricht. Denselben Rückstand erhält man beim Abdampfen des wässrigen Anderthalb-Cyaneisenkaliums mit Iod. Bei wiederholtem Lösen des Rückstands in Wasser und Abdampfen erhält man unter Absatz einer dunkeln Materie wieder Krystalle von Blutlaugensalz. Die Lösung des Rückstands in Wasser gibt mit schweren Metallsalzen folgende Niederschläge: Wismuth weifs, dann gelb werdend; Zink und Blei weifs; Kupfer dunkelbraun; Sublimat weifs, dann grün werdend; Silber rothweifs. Smee (*Phil. Mag. J.* 17, 193). — Warme Blutlaugensalzlösung nimmt das Iod sehr reichlich auf, unter erst olivengrüner, dann schwarzbrauner Färbung. Die mit Iod gesättigte Lösung stöfst, die Augen stark reizende, Dämpfe aus, und setzt beim Erkalten ein braunrothes, salzartiges Magma ab. Wendet man nur so viel Iod an, dass die Flüssigkeit nur olivengrün wird, und dampft sie hinreichend ab, so liefert sie beim Erkalten ein Krystallpulver, welches nach dem Pressen zwischen Papier eine goldgelbe seidenglänzende Masse darstellt. Diese ist vielleicht eine Verbindung von Einfach-Cyaneisenkalium mit Iod. Sie entwickelt beim Erhitzen unter Bräunung Ioddampf und lässt Einfach-Cyaneisenkalium. Ihre wässrige Lösung verhält sich gegen Eisenoxydul- und Eisenoxyd-Salze wie das Einfach-Cyaneisenkalium, und fällt Quecksilberoxydsalze roth [Iodquecksilber]. Preuss (*Ann. Pharm.* 29, 323). — Nach Gerdy (*Compt. rend.* 16, 25; auch *J. pr. Chem.* 29, 181) zersetzt das Iod nicht das Blutlaugensalz.

7. Das trockne oder krystallisirte Einfach-Cyaneisenkalium, mit der Hälfte *Schwefel* gemengt und etwas über dessen Schmelzpunct erhitzt, verwandelt sich in ein Gemenge von 2 At. Schwefelcyankalium und 1 At. Schwefelcyaneisen. Berzelius. $2KCy,FeCy + 3S = 2KCyS^2 + FeCyS^2$. — War die Hitze nicht hinreichend, so bleibt beim Lösen in Wasser etwas, sich an der Luft bläuendes, Einfach-Cyaneisen zurück; bei zu starker Hitze zersetzt sich das anfangs gebildete Schwefelcyaneisen in Stickgas, Schwefelkohlenstoffdampf und zurückbleibendes Einfachschwefeleisen. Berzelius. — Es sind daher bei dieser Zersetzung 3 Stadien zu unterscheiden: 1. Erhitzt man blofs bis zur Schmelzung des Gemenges, so zieht das Wasser blofs Schwefelcyankalium aus, und lässt alles Eisen als Einfach-Cyaneisen zurück. — 2. Bei weiterem Schmelzen geht dieses in Schwefelcyaneisen über. — 3. Dieses zersetzt sich bei weiterem Schmelzen, wobei sich blaue Flämmchen von verbrennendem Schwefelkohlenstoff zeigen, in Schwefelkohlenstoff, Mellon und Einfach-Schwefeleisen. $4C^2NFeS^2 = 2CS^2 + C^6N^4 + 4FeS$ (oder vielleicht auch $= 2CS^2 + C^6N^4Fe + Fe^3S^4$). Das gebildete Mellon entzieht einem Theil des beigemischten Schwefelcyankaliums das Kalium, um Mellonkalium zu bilden; das frei gewordene Schwefelcyan verwandelt sich wieder in Mellon, welches eine neue Menge von Schwefelcyankalium zersetzt u. s. w., und so kann bei längerem Erhitzen gröfstentheils Mellonkalium ent-

stehen. Fügt man zu der Masse, wenn sich keine blaue Flämmchen mehr zeigen, kohlensaures Kali, $^1/_{20}$ des angewendeten Cyaneisenkaliums betragend, so wird sie wieder dünnflüssiger und sehr reich an Mellonkalium. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 50, 345).

8. Das durch langsam verbrennenden Phosphor erzeugte *Ozon* erzeugt Anderthalb-Cyaneisenkalium. Phosphor wirkt auf die wässrige Lösung des Blutlaugensalzes nicht ein, wenn er ganz von ihr bedeckt ist; ragt aber ein Theil heraus, in einem Gefäfs mit engem Halse, so wird die Flüssigkeit sauer, durch Phosphorsäure und rothgelb durch Bildung von Anderthalb-Cyaneisenkalium, so dass sie nach dem Neutralisiren nicht mehr aus Eisenoxydsalzen, sondern aus Oxydulsalzen Berlinerblau niederschlägt. Diese Zersetzung erfolgt sehr langsam bei 9°, schnell über 15°. SMEE. — Hierbei ist SCHÖNBEIN's Ozon thätig. Hängt man Krystalle des Blutlaugensalzes in einer Vitriolölflasche auf, auf deren Boden ein Stück Phosphor langsam verbrennt, so färben sie sich bald oberflächlich morgenroth, und nach 36 Stunden sind sie schon mit einer 1 Linie dicken rothen Schicht bekleidet, welche ein lockeres Aggregat von kleinen Krystallen ist, deren Lösung nicht mehr Eisenoxydsalze bläut. Legt man in Vitriolölflaschen zolllange Phosphorstücke von reiner Oberfläche, bedeckt sie blofs zur Hälfte mit Wasser, setzt sie 12 Stunden lang bei 20° der langsamen Verbrennung aus, so dass sich die Luft der Flasche mit Ozon beladet, schüttet dann den Phosphor mit dem Wasser aus, befreit die Flasche durch Waschen mit Wasser von der phosphorigen Säure, giefst Blutlaugensalzlösung hinein und schüttelt sie mit der Ozon-haltenden Luft, bis die Flüssigkeit nicht mehr Eisenoxydsalze blau fällt, so reagirt diese stark alkalisch, bläut bei Zusatz von Schwefelsäure mit Iodkalium versetzten Kleister, und liefert beim Abdampfen schöne Krystalle von Anderthalb-Cyaneisenkalium. So reichen 2 Vitriolölflaschen hin, um 5 Gramm Blutlaugensalz völlig umzuwandeln. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 67, 83 u. 86). — Betrachtet man das Ozon als ein höheres Oxyd des Wasserstoffs, so trat dieses vielleicht Sauerstoff an $^1/_4$ des Kaliums im Blutlaugensalze ab, wodurch Kali erzeugt wurde. Die blaue Färbung des mit Iodkalium versetzten Kleisters leitet SCHÖNBEIN davon ab, dass dieses Kali in Kaliumhyperoxyd verwandelt wurde; es könnte aber auch von der Flüssigkeit aufgenommenes überschüssiges Ozon die Ursache sein.

9. Wässrige *Iodsäure* zersetzt sich mit dem Blutlaugensalze in Anderthalb-Cyankalium, iodsaures Kali und Iod. SMEE. Wohl so: $10K^2FeCy^3 + 6JO^5 = 5K^3Fe^2Cy^6 + 5(KO,JO^5) + J$. — *Chlorsäure* wirkt auf gleiche Weise, doch schwächer, daher Erhitzung nöthig ist, bei welcher Chlor entweicht. — Auch chlorsaures Kali mit verdünnter Salzsäure erzeugt Anderthalb-Cyankalium. — *Bromsäure* erzeugt kein Anderthalb-Cyaneisenkalium, sondern bildet gleich andern Säuren Berlinerblau. SMEE.

10. Mit der doppelten Menge *Salpetersäure* stärker erhitzt, entwickelt das Blutlaugensalz erst Cyangas, dann Stickgas, Stickoxydgas und kohlensaures Gas, und lässt salpetersaures Kali und Eisenoxyd. THOMSON. — Das Blutlaugensalz bildet mit Salpetersäure eine kaffeebraune Flüssigkeit, welche mit Kali neutralisirt und filtrirt graugelb erscheint, und die Eisenoxydulsalze ziemlich dunkelblau fällt. DÖBEREINER (*Schw.* 26, 305). — Erhitzt man Blutlaugensalz mit mäfsig starker Salpetersäure (oder Salpetersalzsäure), so erhält man unter gelinder Entwicklung von Cyan und Kohlensäure eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen Krystalle von Salpeter und suspendirt gewesenes Berlinerblau absetzt. Die hiervon abgegossene braune Flüssigkeit hält sich bei mehrjährigem Aufbewahren, und trocknet in einer offenen Flasche langsam zu einem mit Salpeter gemengten dunkelbraunen Extract ein. Durch längeres Kochen mit starker Salpetersäure wird sie nicht zerstört. Aber ihr Gemisch mit Weingeist setzt allmälig Berlinerblau ab. — Mit Kali oder Ammoniak übersättigt, färbt sie

sich unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat hellbraun, und gibt hierauf mit weniger Hydrothionwasser ein prächtig *purpurnes*, mit mehr ein rein *dunkelblaues* Gemisch; zuletzt tritt noch eine grüne Färbung ein, welche aber von der Bildung von Schwefeleisen aus den herumschwimmenden Flocken von Eisenoxydhydrat abzuleiten ist. Auch schweflige Säure bewirkt in der mit Kali übersättigten Flüssigkeit eine rothe Färbung, die sich aber etwas ins Gelbe neigt, und nicht in Blau übergeht. — Durch Einfachchlorzinn lässt sich keine rothe Färbung erhalten. — Stellt man die mit Kali übersättigte Flüssigkeit einen Tag hin, bis sie kein Eisenoxydhydrat mehr absetzt, so erhält man ein blassgelbbraunes klar bleibendes alkalisches Filtrat, welches die purpurne und blaue Färbung durch Hydrothion noch schöner zeigt; aber grüne Färbung tritt wegen des mangelnden Eisenoxydhydrats nicht ein. Das anfangs klare rothe oder blaue Gemisch trübt sich auch bei völlig abgehaltener Luft allmälig, und entfärbt sich in mehreren Stunden unter Ausscheidung eines zarten weifsen Pulvers (Schwefelmilch). Beim Erhitzen erfolgt die Entfärbung und Bildung eines trüben grünlichweifsen Gemenges sogleich. — Das alkalische Filtrat lässt beim Abdampfen und Glühen viel Eisenoxyd. Gm. (nach *Handb.* Aufl. 3, 1, 167 und nach späteren Versuchen). — Vielleicht hält diese braune Flüssigkeit eine Nitroverbindung. — Durch Erwärmen von Blausäure oder Berlinerblau mit Salpetersäure lässt sich keine braune Flüssigkeit erhalten. — Aehnliches fanden Campbell und Smee: Das Blutlaugensalz entwickelt mit gelinde erwärmter concentrirter Salpetersäure blofs Cyangas, weder blausaure, noch salpetrige Dämpfe, und gibt eine schwarze Masse, völlig in Wasser löslich. Die durch Zusatz von Kali und Hydrothion (s. oben) geröthete Flüssigkeit setzt eine blaue Substanz ab, welche dann weifs wird, und kein Berlinerblau sein kann, da sie sich in einer alkalischen Flüssigkeit bildet. Vielleicht hängt die rothe Färbung mit der zusammen, welche Gregory bei der Auflösung des Schwefelstickstoffs in weingeistigem Kali erhielt (I, 853). Campbell (*Ann. Pharm.* 28, 57). — Beim Lösen des Blutlaugensalzes in überschüssiger Salpetersäure entwickelt sich Stickoxydgas; die dunkle Lösung, mit Kali neutralisirt, fällt nicht mehr die Eisenoxydsalze, dagegen die Oxydulsalze blau; sie gibt beim Abdampfen Krystalle von Salpeter und wenig Anderthalb-Cyaneisenkalium. Beim Abdampfen mit mehr Salpetersäure erhält man eine schwarze Masse, die erst süfs, dann unangenehm metallisch schmeckt. Smee (*Phil. Mag. J.* 17, 194).

11. *Chromsäure*, so wie zweifach und einfach chromsaures Kali führen das gelöste Einfach- in Anderthalb-Cyaneisenkalium über, und bewirken beim Erwärmen des Gemisches die Abscheidung einer grünlichen Materie. Schönbein (*J. pr. Chem.* 20, 145).

12. Bei stärkerem Erhitzen mit 9 Th. *Vitriolöl* zerfällt das Blutlaugensalz fast blofs in Kohlenoxydgas, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Eisenoxydul, welches bei noch stärkerem Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure in schwefelsaures Eisenoxyd übergeht, und dann mit einem Theil der beiden schwefelsauren Alkalien einen Eisen-Alaun bildet. Fownes. — Beim Uebergiefsen des Blutlaugensalzes mit Vitriolöl entwickelt sich Wärme und wenig Blausäure; der zuerst gebildete weifse Teig löst sich beim Erhitzen zu einer Flüssigkeit auf, unter reichlicher Entwicklung von übrigens reinem Kohlenoxydgas, welches jedoch schwach knoblauchartig riecht; mit dem Gase geht keine Blausäure, sondern blofs eine Spur Ameisensäure über; zuletzt zeigt sich auch etwas schweflige Säure. Erhitzt man weiter, nachdem alles Kohlenoxydgas entwickelt ist, so wird unter Umwandlung des schwefelsauren Eisenoxyduls in schwefelsaures Eisenoxyd reichlich schwefligsaures Gas entwickelt, und es scheiden sich aus der heifsen Flüssigkeit weifse perlglänzende flimmernde Krystallblättchen von wasserfreiem Ammoniak-Kali-Eisen-Alaun ab, welche bei weiterem Erhitzen zunehmen. — Die erste Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung: $C^6N^3FeK^2 + 9HO = 6CO + 3NH^3 + 2KO + FeO$. — Die später erzeugten Alaunkrystalle haben folgende Zusammen-

setzung: $(NH^4O,SO^3 + KO,SO^3) + 2(Fe^2O^3,3SO^3)$. FOWNES (*Phil. Mag. J.* 24, 21; auch *Ann. Pharm.* 48, 38). — Schon DÖBEREINER (*Schw.* 28, 107) erhielt reines Kohlenoxydgas und einen weifsen, aus schwefelsaurem Ammoniak, schwefelsaurem Kali und blausaurem Eisen bestehenden Rückstand. — THOMSON erhielt schwefligsaures und ein eigenthümliches brennbares Gas, welches in 3 Maafsen 3 M. Kohlenoxydgas und 1 M. Wasserstoffgas enthalten sollte. vgl. BERZELIUS (*Schw.* 30, 57). — Bei rascher Destillation des Blutlaugensalzes mit Vitriolöl erhielt MERK (*Repert.* 68, 190) ein Destillat, welches wenig Blausäure und Schwefelblausäure nebst Ameisensäure enthielt, und sublimirte Nadeln von schwefligsaurem Ammoniak.

13. *Verdünnte stärkere Säuren*, nicht in zu grofsem Ueberschuss zur Blutlaugensalzlösung gefügt, bewirken in der Kälte scheinbar keine Veränderung; aber die Behandlung mit Aether zeigt, dass Eisenblausäure ausgeschieden wurde (IV, 344). — Das Gemisch trübt sich beim Erwärmen, kocht unter 100°, entwickelt die Hälfte des in dem Blutlaugensalz enthaltenen Cyans in Gestalt von Blausäure, setzt das bald mehr weifse, bald mehr gelbe Pulver von KFe^2Cy^3 ab, und behält die Verbindung der angewendeten Säure mit $^3/_4$ des Kalis gelöst, welches das vorhandene Kalium zu liefern vermag. — Nimmt man an, was nicht entschieden, aber bei Anwendung von blofs 3 At. Schwefelsäure bestimmt anzunehmen ist, dass in der Kälte nicht alles Blutlaugensalz zersetzt wird, so ist die Gleichung: $2(K^2FeCy^3) + 3(HO,SO^3) = 3HCy + KFe^2Cy^3 + 3(KO,SO^3)$. Sollte aber das Blutlaugensalz zuerst in der Kälte völlig in Eisenblausäure und Kalisalz zersetzt worden sein, so muss man annehmen, dass sich die Eisenblausäure bei ihrem Zerfallen in Blausäure und KFe^2Cy^3 in der Hitze wieder 1 At. Kali aus dem erzeugten Kalisalz aneignet: $2H^2FeCy^3 + 4(KO,SO^3) = 3HCy + KFe^2Cy^3 + HO + 3KO + 4SO^3$. — Nach der Berechnung liefern 211,4 Th. (1 At.) krystallisirtes Blutlaugensalz 40,5 Th. ($1\frac{1}{2}$ At.) oder 19 Proc. Blausäure.

100 Th. krystallisirtes Blutlaugensalz, mit 12 Th. ($2\frac{1}{2}$ At.) Vitriolöl und 20 Th. Wasser destillirt, bis 16 Th. übergegangen sind, liefern ein Destillat, welches 17,58 wasserfreie Blausäure hält (= 211,4 : 37,62); auch erzeugt die Schwefelsäure immer etwas Ameisensäure. Der gelbweifse, geruchlose, breiförmige Rückstand tritt an Wasser neben dem sauren schwefelsauren Kali eine Spur von Eisenvitriol [und wohl auch von schwefelsaurem Ammoniak] ab. Der unlösliche Rückstand, der sich beim Waschen hellblau färbt, zeigt die (IV, 382) von WACKENRODER angegebenen Verhältnisse. — Bei der Destillation mit wässriger Phosphorsäure bleibt immer viel Blutlaugensalz unzersetzt, aber die Phosphorsäure erzeugt keine Ameisensäure. 100 Blutlaugensalz, nach der *Pharmac. Boruss.* mit 200 Th. Phosphorsäure von 1,13 spec. Gew. und 300 Th. Weingeist destillirt, bis ein feuchter breiartiger Rückstand bleibt, liefern blofs 11,49 Th. trockne Blausäure (= 211,4 : 24,29). WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 29, 33).

Das kalte Gemisch von wässrigem Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure fängt an, sich bei 40° zu trüben, und bei 60° grünes Pulver abzusetzen, aber erst bei 104° [?] Blausäure zu entwickeln, von welcher jedoch ein Theil durch die Schwefelsäure zersetzt wird. Das Ammoniak findet sich im Rückstande, und auch einer Spur nach im Destillat, aber die Ameisensäure lässt sich nicht nachweisen, vielleicht weil sie weiter in Kohlenoxyd und Wasser zersetzt wird. — 211,4 Th. krystallisirtes Blutlaugensalz liefern bei der Destillation mit 108 oder 115 Th. Schwefelsäure von 1,82 spec. Gew. und der nöthigen Wassermenge 40 Th. trockne Blausäure. Je schneller man destillirt, desto mehr Blausäure erhält man, je langsamer, desto weniger, so dass die Ausbeute zwischen 40,1 und 33,9 Th. wechselt, vielleicht wegen reichlicherer Ammoniakbildung. Der Rückstand, mit Wasser gewaschen, theilt diesem weder Eisen noch Cyan mit; das gewaschene grüne Sediment beträgt, welches Verhältniss von Schwefelsäure auch angewendet worden sei, nach dem Trocknen bei 100° von 211,4 Th. Blutlaugensalz 74,6 bis 75,23 Th.

(35,3 bis 35,5 Proc.), und es ist als gewässertes Cyaneisen nebst einer sehr kleinen Menge Cyankalium zu betrachten. [Nach (IV, 381) ist dieses Sediment = KFe^2Cy^3, und muss von 211,4 Th. Blutlaugensalz 86,6 Th. betragen.] — 211,4 Th. Blutlaugensalz brauchen zum wenigsten 76,4 Th. (1½ At.) Schwefelsäure von 1,82 spec. Gew.; doch muss man dann bis zur Trockne destilliren, wenn nicht Blutlaugensalz unzersetzt bleiben soll. Wendet man, neben Wasser, 5 At. Schwefelsäure an, so ist die Blausäureentwicklung beendigt, während der Rückstand noch ganz flüssig ist, und man erhält von 211,4 Blutlaugensalz 38 bis 40,4 trockne Blausäure, der aber Schwefelsäure beigemischt ist. Destillirt man jedoch ein solches Gemisch bei einer zuletzt auf 140° steigenden Hitze bis zur Trockne, so geht [wohl weil die concentrirte Schwefelsäure auf das KFe^2Cy^3 zersetzend wirkt] von Neuem etwas Blausäure über, neben Cyan und Ameisensäure oder schwefliger Säure, so dass im Ganzen 42,32 Th. erhalten werden. Der Rückstand ist nun poros und blau, und lässt beim Auswaschen 76,4 Th. *dunkelblaues* Sediment. Das wasserhelle saure Waschwasser desselben wird im Lichte gelb, dann blau, gibt wenig blauen Niederschlag und zeigt sich jetzt eisenfrei. THAULOW (*J. pr. Chem.* 31, 234).

Ein concentrirtes wässriges Gemisch von Blutlaugensalz und methylschwefelsaurem Kali liefert beim Abdampfen und Erkälten zuerst gelbe quadratische, dann beim Abdampfen der sehr alkalischen Mutterlauge und Erkälten farblose Tafeln. Erstere halten 29,73 Proc. Kalium, 15,39 Fe, und 13,5 Proc. Wasser, und sind also $4KCy,3FeCy,C^2H^3O,C^2N+8Aq$. [Nach GREGORY's eigner Beschreibung scheinen sie nichts zu sein, als unreines Blutlaugensalz.] — Die farblosen Tafeln sind nach gelindem Trocknen wasserfrei, schmelzen in starker Hitze, entwickeln einen erst ätherartig, dann knoblauchartig riechenden Dampf, blähen sich auf, und lassen geschmolzenes 2fach schwefelsaures Kali. Sie halten 34,71 Proc. Kali, 35,12 Proc. Schwefelsäure, 7,19 Proc. Kohlenstoff und 1,67 Proc. Wasserstoff; kein Eisen. [Der Stickstoff wurde nicht nachgewiesen.] Sie sind also $3(KO,2SO^3)+C^2H^3O+C^2H^3Cy$. Also liefern 3 At. Blutlaugensalz mit 3 At. methylschwefelsaurem Kali 1 At. gelbes Salz, 1. At. farbloses Salz und 2 At. freies Kali. GREGORY (*Ann. Pharm.* 22, 269). [Verdient eine weitere Untersuchung.]

14. Das Gemenge von 1 Th. trocknem oder krystallisirtem Blutlaugensalz mit 1 Th. *Braunstein* und 2 Th. *doppelt schwefelsaurem Kali* entwickelt beim Erhitzen Kohlenoxyd-, kohlensaures und wenig Stick-Gas; ferner Blausäure, blausaures Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, und lässt einen Rückstand, dessen wässrige Lösung alkalisch reagirt, und mit Säuren Hydrothion entwickelt. HARZEN-MÜLLER (*Ann. Pharm.* 58, 102). — Nach DÖBEREINER (*Gilb.* 74, 421) entwickelt 1 At. Blutlaugensalz, mit 3 At. Braunstein und 6 At. Vitriolöl erhitzt, Cyansäure.

15. Wässriges Blutlaugensalz, mit fein gepulvertem *Braunstein* längere Zeit digerirt, erzeugt sehr reines Anderthalb-Cyaneisenkalium. Bei Zusatz von Schwefelsäure erfolgt die Umwandlung schneller, doch mischt sich schwefelsaures Kali bei. SMEE. — Schneller als Braunstein wirkt fein gepulvertes *Bleihyperoxyd*. Die Flüssigkeit färbt sich unter zunehmender Bildung von Anderthalb-Cyaneisenkalium immer gelber; bei 2stündigem Kochen erfolgt diese Umwandlung vollständig. — Das Hyperoxyd verwandelt sich dabei in ein weifses Gemenge von Bleioxydhydrat und kohlensaurem Bleioxyd. Die gelbe Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Krystalle von rothem Cyaneisenkalium und eine Mutterlauge, die kohlensaures Kali hält. Die Kohlensäure trat wohl erst aus der Luft hinzu. $2(K^2FeCy^3) + PbO^2 = 3KCy,Fe^2Cy^3 + KO + PbO$. — Die Mennige dagegen wirkt weder bei 8tägigem Zusammenstellen, noch beim Kochen auf das Blutlaugensalz ein. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 30, 146).

16. *Quecksilberoxyd* fällt aus dem in Wasser gelösten Blutlaugensalz beim Kochen nach und nach das Eisen als rothgelbes Oxyd, welches jedoch etwas Cyan hält, so dass bei dessen Auflösen in Salzsäure Berlinerblau bleibt; die Flüssigkeit hält Cyanquecksilber und lässt beim Abdampfen auch kohlensaures Kali. VAUQUELIN (*Schw.* 25, 74). Vielleicht so: $K^2FeCy^3 + 3HgO = 3HgCy + 2KO + FeO$; das FeO geht dann durch den O von einer andern Menge HgO in Fe^2O^3 über, und das Kali durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kali; denn wenigstens beim Kochen des entsprechenden Einfach-Cyaneisenbaryums mit Quecksilberoxyd erhielt DUFLOS (*Schw.* 65, 114) in der Flüssigkeit Cyanquecksilber und Aetzbaryt, und im Niederschlage Eisenoxyd mit Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. — Bei hinreichend langem Kochen wird das Eisen vollständig ausgeschieden. BERZELIUS. — Das durch das Quecksilberoxyd gefällte Eisenoxyd löst sich in Salzsäure unter Blausäureentwicklung, und die Lösung, durch Ammoniak gefällt, und abgedampft, lässt etwas Chlorkalium. Also scheint das Eisenoxyd Cyankalium zurückzuhalten. GM. — Fügt man zu wenig Quecksilberoxyd zu der kochenden Lösung des Blutlaugensalzes, so setzt sie beim Erkalten blassgelbe rhombische Tafeln ab [Verbindung von Blutlaugensalz mit Cyanquecksilber?]. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 324). — Beim Kochen von 1 Th. Blutlaugensalz mit 2 Th. *einfach schwefelsaurem Quecksilberoxyd* und 8 Th. Wasser entsteht unter Ausscheidung eines geringen weifslichen Niederschlags eine Lösung von Cyanquecksilber und schwefelsaurem Kali (und schwefelsaurem Eisenoxyd, DUFLOS). DESFOSSES (*J. Chim. méd.* 6, 261). — Zur völligen Zersetzung des Blutlaugensalzes sind auf 2 At. (= 2 . 211,4) desselben 7 At. (= 7 . 148) schwefelsaures Quecksilberoxyd nöthig. Alsdann besteht der Niederschlag aus reducirtem Quecksilber und nur wenig grünlichweifsem Pulver. DUFLOS (*Schw.* 65, 112). Die Gleichung ist hiernach: $2(K^2FeCy^3) + 7(HgO,SO^3) = 6HgCy + 4(KO,SO^3) + Fe^2O^3,3SO^3 + Hg$. — Kocht man das Blutlaugensalz mit *salpetersaurem Quecksilber* [-Oxyd?], so krystallisirt die Verbindung KCy,HgCy,2Aq in weifsen Glimmerblättchen heraus; und beim Kochen mit Sublimat erhält man ähnliche Blättchen = KCy,HgCy,Aq. DESFOSSES. [In diesen Fällen fehlte es wohl an Quecksilbersalz zur vollständigen Zersetzung.] — Die heifse Blutlaugensalzlösung nimmt viel *Einfach-Iodquecksilber* auf, und setzt beim Erkalten eine Verbindung von Iodkalium mit Cyanquecksilber in Blättern ab. PREUSS.

17. Beim Kochen von Blutlaugensalzlösung mit einigen Tropfen *Anderthalb-Chloreisen* bildet sich etwas Anderthalb-Cyaneisenkalium, so dass die Flüssigkeit Eisenoxydulsalze tief blau fällt. WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 57, 238). $3K^2FeCy^3 + Fe^2Cl^3 = K^3Fe^2Cy^6 + 3FeCy + 3KCl$. — Auch beim Kochen der Blutlaugensalzlösung mit einem grofsen Ueberschuss von *Berlinerblau* entsteht ein wenig Anderthalb-Cyaneisenkalium.

18. Beim Erhitzen des Blutlaugensalzes mit *Salmiak* auf nassem oder auf trocknem Wege verflüchtigt sich blausaures Ammoniak, und es bleibt Chlorkalium und Chloreisen. DUFLOS (*Schw.* 65, 106), BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 231).

19. Das in Wasser gelöste Blutlaugensalz fällt die meisten Salze der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde, indem sich das Kalium durch den Sauerstoff dieser Basen oxydirt und mit der Säure verbunden gelöst bleibt, während der Niederschlag Cyaneisenkalium ist, in welchem das Kalium durch das Metall dieser Basen

vertreten ist. $K^2FeCy^3 + 2(PbO,NO^5) = Pb^2FeCy^3 + 2(KO,NO^5)$. — Häufig jedoch reifst die neu gebildete Cyanverbindung Blutlaugensalz mit sich nieder, besonders wenn auf 1 At. Blutlaugensalz, statt 2, blofs 1 At. des andern Salzes angewendet wird, und in diesem Falle hält der Niederschlag gewöhnlich 1 At. Blutlaugensalz auf 1 At. des neu gebildeten Cyaneisenmetalls. MOSANDER (*Pogg.* 25, 390). Aber selbst bei grofsem Ueberschuss des Erd- oder schweren Metallsalzes über das Blutlaugensalz hält der Niederschlag meistens kleine Mengen Blutlaugensalz beigemischt, die durch längere Digestion mit der darüber stehenden Flüssigkeit nur schwierig entfernt werden können. — Da bei der Fällung von Blutlaugensalz durch ein schweres Metallsalz die überschüssige Säure desselben [nach einiger Zeit] Cyaneisen abscheiden, und dadurch bei grofser Verdünnung die Reaction unsicher machen könnte, so versetze man die Lösung von 11 Th. Blutlaugensalz in 100 Th. Wasser mit $\frac{1}{3}$ Maafs wässrigem Ammoniak, mische diese Lösung zu dem schweren Metallsalz in dem Verhältniss, dass das Gemisch noch nach Ammoniak riecht, und füge dann Essigsäure in einem kleinen Ueberschusse hinzu, so erscheint sogleich der Niederschlag, und nach diesem Verfahren gibt eine saure Lösung, welche blofs $\frac{1}{300000}$ Kupfer enthält, sogleich, und eine solche, welche blofs $\frac{1}{500000}$ hält, in 18 Stunden eine rothe Färbung, während bei dem gewöhnlichen Verfahren blofs $\frac{1}{130000}$ Kupfer in einer Flüssigkeit nachweisbar ist. LEVOL (*N. J. Pharm.* 3, 211; auch *J. pr. Chem.* 30, 361).

Verbindungen. Mit Wasser. *Krystallisirtes Blutlaugensalz.* Beim Krystallisiren aus der wässrigen Lösung nimmt das Einfach-Cyaneisenkalium 3 At. Wasser auf, und liefert citronengelbe, mit blassgelber Farbe durchsichtige Krystalle des 4-gliedrigen Systems. *Fig.* 26 u. andere Gestalten; leicht spaltbar nach p, weniger nach e; e : e'' = 137°; p : e = 111° 30'; p : a = 119° 9'. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 41). *Fig.* 25; e : e'' = 136° 22'; p : e = 111° 52'; p : a = 119° 40'; e : a = 138° 55'. BUNSEN (*Pogg.* 36, 404). — Von 1,833 spec. Gew. THOMSON; weich und etwas biegsam. — Die Krystalle sind luftbeständig, fangen bei 60° an ihr Wasser zu verlieren, welches aber auch bei 100° nur langsam entweicht, wofern man das feine Pulver nicht fleifsig an der Luft umrührt. — Vitriolöl macht die Krystalle weifs durch Entziehung des Wassers. THOMSON. — Die Krystalle halten gerade so viel HO, dass sie auch als trocknes blausaures Eisenoxydulkali, 2(KO,HCy) + FeO,HCy, betrachtet werden können.

Krystallisirt			BERZELIUS	URE	ITTNER	DÖBEREINER	R. PHILLIPS
6 C	36	17,03					
3 N	42	19,87					
Fe	28	13,24	12,94	14,00			13,58
2 K	78,4	37,09	37,06				36,75
3 HO	27	12,77	12,70	12,88	12	12	12,50
$C^6N^3FeK^2+3Aq$	211,4	100,00					

R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 1, 110; auch *Kastn. Arch.* 11, 239). — PROUST fand 10, und PORRET, THOMSON und ROBIQUET 13 Proc. Krystallwasser.

Oder:			BERZELIUS	URE	DÖBEREINER	PORRET	ITTNER
2 KO	94,4	44,66	44,62	44,8	42,20	41,68	39
FeO	36	17,03	16,64	18,0	20,68	16,33	
3 HCy	81	38,31			36,31	36,76	
2(KO,HCy)FeO,HCy	211,4	100,00			99,19	94,77	

Das Blutlaugensalz löst sich leicht, mit blassgelber Farbe, in Wasser, reichlicher in heifsem als in kaltem, daraus durch Weingeist, der es gar nicht löst, in gelbweifsen perlglänzenden Schuppen fällbar. — Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung = 1,130. ANTHON. — Die Lösung absorbirt reichlich Cyangas (nach SMEE unter dunkler Färbung), aber ohne Bildung von Anderthalb-Cyaneisenkalium. GM. (*Schw.* 34, 339), SMEE.

In überschüssigem Vitriolöl löst sich das Blutlaugensalz unter Wärmeentwicklung, aber ohne Aufbrausen, zu einer farblosen Flüssigkeit, welche an der feuchten Luft kleine Nadeln absetzt. Diese halten auf 1 At. Blutlaugensalz mehrere Atome Schwefelsäure; sie lösen sich in Wasser als Eisenblausäure und saures schwefelsaures Kali; Weingeist von 0,81 spec. Gew. nimmt aus ihnen Eisenblausäure auf, und lässt schwefelsaures Kali. BERZELIUS.

Grünes Blutlaugensalz. Stellt man das Blutlaugensalz durch Behandlung von unreinem käuflichen Berlinerblau mit Kalilauge dar (IV, 367), so bleibt nach dem Krystallisiren des gelben Blutlaugensalzes bisweilen eine braune dickliche, efflorescirende Mutterlauge. Wenn man diese mit Essigsäure neutralisirt, und mit Weingeist mischt (welcher das in essigsaures verwandelte kohlensaure Kali der Mutterlauge aufnimmt), so scheidet sich eine grüne Masse ab. Diese gibt mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher das Salz beim Erkalten oder Abdampfen in grüngrauen Schuppen anschiefst. Diese halten fast genau dieselben Mengen von Kalium und Eisen, wie das gelbe Salz. Ihre wässrige Lösung bräunt sich an der Luft. Bei wiederholtem Auflösen dieses Salzes in Wasser und gelindem Verdunsten setzt es ein grünes Pulver ab, und wird dadurch besser krystallisirbar. Erhitzt man das entwässerte grüne Salz im bedeckten Tiegel, bis es keine nach Ammoniak riechende Dämpfe mehr ausstöfst, so bleibt beim Auflösen des Rückstandes in Wasser mehr gekohltes Eisen, als wenn das gelbe Salz so stark erhitzt worden wäre, und die Lösung hält jetzt gelbes Blutlaugensalz, neben etwas Cyankalium und kohlensaurem Kali. BERZELIUS (*Schw.* 30, 64).

Anderthalb-Cyaneisenkalium. $3KCy,Fe^2Cy^3 = C^6N^3K^3,C^6N^3Fe^2$.

Rothes Cyaneisenkalium, rothes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium. Lässt sich in der wässrigen Lösung auch als *blausaures Eisenoxyd-Kali* betrachten.

Entsteht aus dem Blutlaugensalz, wenn diesem durch Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w. $^1/_4$ seines Kaliumgehalts entzogen wird (IV, 368 bis 373).

Darstellung. Man leitet durch eine kalte Lösung des Blutlaugensalzes in Wasser Chlorgas, durch Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit, unter fortwährendem Schütteln, bis eben eine Probe der sich immer dunkler gelb färbenden Flüssigkeit aus Eisenoxydsalzen, die völlig frei von Oxydul sind, kein Berlinerblau mehr fällt, sondern damit ein klares braunes Gemisch bildet. Man dampft diese Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Bildung von Krystallen ab, die bei dem allmäligen Erkalten des Wasserbades zunehmen, und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. GM. (*Schw.* 34, 325). — Wirkt das Chlor ungleichförmig oder im Ueberschuss ein, so bildet sich durch weiter gehende Zersetzung Chlorcyan, und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Berlinergrün absetzt, wodurch die Reinigung des Salzes sehr erschwert wird. Daher ist fortwährendes Schütteln und häufige Prüfung mit Eisenoxydsalz nöthig. — Die beim ersten Abdampfen erhaltenen Krystalle sind oft blofs Nadeln; befreit man sie aber von der Mutterlauge, wäscht sie mit kaltem Wasser, löst sie in heifsem und dampft

wieder ab, und wiederholt dieses Verfahren einige Mal, so erhält man aus der zuletzt noch durch Filtration gereinigten Flüssigkeit dicke zolllange Krystalle. Die Mutterlauge wird mit dem Waschwasser weiter abgedampft, so lange noch rothe Krystalle erhalten werden. Das Verfahren hierbei ist als *methodische Reinigung durch Krystallisation* (I, 15) genauer angegeben. So bleibt in der Mutterlauge fast blofs Chlorkalium und oft etwas wiedererzeugtes Blutlaugensalz, daher die aus der Mutterlauge zuletzt erhaltenen Krystalle mittelst eines Eisenoxydsalzes auf Gehalt an Blutlaugensalz zu prüfen, und in diesem Falle wieder mit etwas Chlor zu behandeln sind. Das beigemischte Chlorkalium scheint die Ursache zu sein, warum die noch unreine Lösung beim Abdampfen und Erkalten so gerne auswittert. Daher sind Gefäfse mit hohen Wandungen zu empfehlen. Endlich erhält man gröfsere Krystalle durch heifses Abdampfen, als durch Erkälten einer schnell eingekochten Lösung. Gm.

Um das durch überschüssiges Chlor erzeugte Berlinergrün zu beseitigen, welches, da es leicht durchs Filter geht, die Reinigung der Krystalle erschwert, fügt Posselt (*Ann. Pharm.* 42, 170) zu der mit Chlor behandelten und bis zum Krystallpunct eingekochten Flüssigkeit einige Tropfen Kali, bis zur Zerstörung des grünen Niederschlags, filtrirt vom Eisenoxyd ab, und lässt zum Krystallisiren langsam erkalten. Ein Ueberschuss von Kali soll vermieden werden, damit kein Blutlaugensalz gebildet werde. Aber schon bei der Zerstörung des Berlinergrüns erzeugt sich etwas Blutlaugensalz (IV, 359).

2. Durch Behandlung des gelösten Blutlaugensalzes im Kreise der galvanischen Batterie (IV, 368), oder durch Digestion derselben mit viel feingepulvertem Braunstein (IV, 373) erhielt Smee (*Phil. Mag. J.* 17, 193) sehr reines Anderthalb-Cyaneisenkalium.

3. Kleine Mengen lassen sich mittelst des Ozons erhalten. Schönbein (IV, 370).

4. Man zersetzt Berlinerblau bei gelinder Wärme durch Chlorkali (II, 57), und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. Kramer (*J. Pharm.* 15, 98). — Hier kommt eine viel gröfsere Menge von fremden Kalisalzen ins Spiel, als bei 1), und erschwert die Reinigung.

5. Man digerirt wässriges Blutlaugensalz mit einem Ueberschusse der blauen Substanz $K^2Fe^8Cy^{12}$ (IV, 383), wodurch es völlig in rothes Cyaneisenkalium verwandelt wird, filtrirt und dampft ab. Dem Rückstande auf dem Filter, welcher durch Aufnahme von 1/4 des im Blutlaugensalze enthaltenen Kaliums blasser blau geworden ist, lässt sich durch Salpetersäure dieses Kalium wieder entziehen, so dass er wiederholt zur Umwandlung neuer Mengen von Blutlaugensalz in das rothe Salz brauchbar ist. Letzteres wird hierbei frei von Berlinergrün und Chlorkalium erhalten. Williamson (*Ann. Pharm.* 57, 231).

6. Man fällt wässriges Cyanbaryum durch ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kal. F. u. E. Rodgers. [Gelingt schlecht.] — Wegen der Darstellung vgl. noch: Winkler (*Mag. Pharm.* 19, 262), Robiquet u. Clemson (*J. Pharm.* 14, 356; auch *N. Tr.* 17, 2, 155).

Morgenrothe, durchsichtige, stark glänzende Säulen, dem 2- u. 2-gliedrigen System angehörend. *Fig.* 66, jedoch ohne t- und y-Flächen und ohne die 2 Flächen unter a, a; m-Fläche oft sehr breit; spaltbar nach m; u : u = 100°; a : u = 137°, ungefähr. — Von pomeranzengelbem Pulver, und schwach zusammenziehendem und salzigem Geschmack. Völlig neutral. Gm. Schmeckt schwach seifenartig. Grünt schwach Veilchen, Girardin [weil Gelb mit Blau Grün gibt].

	Krystallisirt		Gm.
12 C	72	21,84	49,00
6 N	84	25,49	
2 Fe	56	16,99	17,22
3 K	117,6	35,68	35,65
$3KCy,Fe^2Cy^3$	329,6	100,00	101,87

1. Die Krystalle verknistern lebhaft beim *Erhitzen* in verschlossenen Gefäfsen, zerfallen zu einem braunen Pulver, entwickeln Cyangas mit wenig Stickgas, und lassen einen grauschwarzen porosen Rückstand, aus welchem Wasser Cyankalium, Blutlaugensalz und eine braune paracyanartige Materie auszieht, während Kohlenstoffeisen nebst wenig Berlinerblau zurückbleibt. Gm. Auch Boudault (*N. J. Pharm.* 7, 437; auch *J. pr. Chem.* 36, 23) erhielt Cyangas, Stickgas, Cyankalium, Einfach-Cyaneisenkalium und Kohlenstoffeisen. — 2. Sie *verbrennen* in der Kerzenflamme mit Knistern und Funkensprühen. Gm. Sie entwickeln beim Glühen in der Luft mehr Cyangas, als bei abgehaltener, und lassen statt des Kohleneisens Eisenoxyd. Boudault. — 3. Sie zeigen, mit *Kupferoxyd* gemengt und erhitzt, ein lebhaftes Verglimmen, und verpuffen lebhaft mit *salpetersaurem Ammoniak*. Gm. Beim Eintragen in schmelzendes salpetersaures Ammoniak entsteht eine erst dunkelblaue, dann rothgelbe Masse; so lange sie noch blau ist, fällt ihre filtrirte Lösung salpetersaures Eisenoxyd blau. Schönbein. — 4. Bei langem *Kochen* ihrer wässrigen Lösung wird blofs ein sehr geringer Theil in Blutlaugensalz verwandelt. Gm. — Die verdünnte Lösung hält sich im Dunkeln, aber im *Sonnenlichte* setzt sie langsam eine rothgelbe Materie ab, und damit getränktes Papier, in einer Flasche der Sonne dargeboten, entwickelt schwachen Geruch nach Blausäure, und bläut sich jetzt mit Anderthalb-Chloreisen. Schönbein (*Pogg.* 67, 89). — 5. Im *Kreise der galvanischen Batterie* erhält der mit dem —Pole in Berührung stehende Theil der Lösung die Eigenschaft, Eisenoxydsalze blau zu färben, also Bildung von Blutlaugensalz. Schönbein. [Wird am +Pole freies Cyan nebst einem Cyaneisen abgeschieden?]

6. *Chlorgas*, durch die wässrige Lösung geleitet, entwickelt Chlorcyan und fällt Berlinergrün, während Chlorkalium gelöst bleibt. Gm. Die Lösung färbt sich dunkelroth durch gelöstes Berlinerblau [Berlinergrün], durch Alkalisalze fällbar, und ihre rothe Farbe wird durch Alkali in Gelb verwandelt. Smee. Das Chlor entwickelt aus der Lösung aufser Chlorcyan auch Blausäure, und ertheilt ihr eine dunkelrothe Färbung durch gelöstes Berlinergrün, welches sich beim Aussetzen an die Luft, oder beim Kochen niederschlägt. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 69, 40). — *Brom* wirkt auf die wässrige Lösung wie Chlor. Smee. — 7. *Salpetersäure* bildet mit den Krystallen schon in der Kälte allmälig eine braune Lösung, welche mit der des Blutlaugensalzes (IV, 370) übereinkommt, und ebenfalls Salpeterkrystalle absetzt. Gm. — 8. Die gepulverten Krystalle werden beim Erhitzen mit *Vitriolöl* blassgelb, und theilen diese Farbe auch dem Vitriolöl mit (schwefelsaures Anderthalb-Cyaneisenkalium?); bei stärkerem Erhitzen wird die Masse blauweifs und zähe (schwefelsaures Einfach-Cyaneisenkalium?); bei noch stärkerem entwickelt sie

unter Aufblähen brennbare Gasarten, und lässt endlich beim Glühen schwefelsaures Eisenoxyd und Kali. GM. — Vitriolöl gibt mit der wässrigen Lösung einen grünen Niederschlag, welcher Fe^2Cy^3 [?] mit etwas Cyankalium ist, und welcher sich beim Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure, wodurch ein Theil des Cyans in Ammoniak zersetzt wird, blau färbt. WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 57, 243). — Mit *schwefelsaurem Ammoniak* und Wasser zum Brei abgedampft, liefert das rothe Cyaneisenkalium eine grüne Masse, die bei weiterem Erhitzen fast bis zum Schmelzen tief blau wird, und dann in Wasser gelöst ein Filtrat liefert, welches Eisenoxydsalze nicht blau fällt. SCHÖNBEIN. — 9. Die wässrige Lösung des rothen Salzes, mit *Salzsäure* gekocht, setzt Berlinerblau ab. GM. Die meisten Säuren bewirken in der Hitze diese Fällung, und zwar unter Entwicklung von Blausäure. SMEE. Ist Blutlaugensalz beigemischt, so entsteht beim Abdampfen mit Salzsäure viel Berlinerblau. GM. — Wahrscheinlich entwickelt sich hierbei zugleich Cyan: $3(3KCy,Fe^2Cy^3) + 10HCl = 2Cy + 10HCy + 9KCl + FeCl + Fe^5Cy^6$. — Wenn man zu der kochenden Lösung des rothen Salzes eine für die vollständige Fällung ungenügende Menge von Einfach-Chloreisen fügt, so bildet sich Blutlaugensalz unter Fällung von Berlinerblau B. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 57, 237). $2K^3Fe^2Cy^6 + 4FeCl = 4KCl + K^2FeCy^3 + Fe^7Cy^9$.

10. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit *Quecksilberoxyd* fällt alles Eisen als rothes pulvriges Eisenoxyd nieder, dem wenig Kalium und Cyan hartnäckig anhängt. GM. $K^3Fe^2Cy^6 + 6HgO = 3KO + Fe^2O^3 + 6HgCy$. — 11. *Kali* wirkt in der Kälte nicht auf die Lösung, und in der Hitze nur beim Einkochen bis zu grofser Concentration, wodurch das rothe Salz, unter Entwicklung von Cyangas (nicht von Sauerstoffgas) und unter Fällung von Eisenoxyd in Blutlaugensalz und Cyankalium verwandelt wird. BOUDAULT.

12. Viele *schwere Metalloxyde* führen bei Gegenwart von Kali das gelöste rothe Salz in Blutlaugensalz über, indem Kalium in das rothe Salz eintritt, während der Sauerstoff des Kalis das schwere Metalloxyd höher oxydirt. BOUDAULT (*N. J. Pharm.* 7, 437; auch *J. pr. Chem.* 36, 23). Z. B. $K^3Fe^2Cy^6 + KO + PbO = 2K^2FeCy^3 + PbO^2$. BOUDAULT. — Man kann hierbei das Oxydhydrat nebst Kali zur Lösung des rothen Salzes fügen, oder ein Gemisch des schweren Metallsalzes mit überschüssigem Kali. — Die Lösung von *Chromoxyd* in Kali, mit der Lösung des rothen Salzes gekocht, liefert, aufser Blutlaugensalz, chromsaures Kali. — *Manganoxydulhydrat* mit Kali, oder ein Manganoxydulsalz mit überschüssigem Kali gibt schon in der Kälte Manganhyperoxyd, welches bei viel Kali krystallisch auftritt; bei gröfserem Verhältnifs des Manganoxyduls entsteht braunrothes Manganoxydoxydul. — *Bleioxyd*, in Kali gelöst, oder Bleioxydsalz, mit Kali übersättigt, gibt einen Niederschlag von, meistens krystallischem, braunen Bleihyperoxyd, oder, wenn das Bleioxyd mehr beträgt, von Mennige. — Auch *Zinnoxydulsalze* verwandeln das mit Kali versetzte rothe Salz in Blutlaugensalz. — Aber *Kobaltoxydul* und *Nickeloxydul* werden auch beim Kochen mit Kali und rothem Salz nicht höher oxydirt. — Dagegen verhalten sich *Silberoxydsalze* und *Goldoxydsalze* mit Kali und dem rothen Salze abweichend, denn sie geben beim Kochen einen Niederschlag von Eisenoxyd, während Blutlaugensalz und Cyansilberkalium oder Cyangoldkalium gelöst bleibt. BOUDAULT.

13. *Hydrothion* zersetzt das in Wasser gelöste rothe Salz in Blutlaugensalz, Eisenblausäure und Schwefel. $2K^3Fe^2Cy^6 + 2HS =$

$3K^2FeCy^3 + H^2FeCy^3 + 2S$. WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 57, 237). — 14. Auch *Hydroselen-*, *Phosphorwasserstoff-Gas*, und langsamer *Hydrotellur-*, *Arsenwasserstoff-* und *Antimonwasserstoff-Gas* ertheilen der Lösung des rothen Salzes die Eigenschaft, Eisenoxydsalze blau zu fällen. SCHÖNBEIN.

15. *Ammoniak* verwandelt die wässrige Lösung des Anderthalb-Cyaneisenkaliums unter Entwicklung von Stickgas in Einfach-Cyaneisenkalium und Einfach-Cyaneisenammonium MONTHIERS (*N. J. Pharm.* 11, 254). $6K^3Fe^2Cy^6 + 8NH^3 = 9K^2FeCy^3 + 3[(NH^4)^2FeCy^3] + 2N$.

Noch viele andere, desoxydirend wirkende Stoffe ertheilen der wässrigen Lösung des Anderthalb-Cyaneisenkaliums die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze blau zu fällen, und eben so bewirken sie beim Zusatz zu einem Gemisch der rothen Lösung mit einem Eisenoxydsalze sogleich die blaue Fällung von Berlinerblau. Ob hierbei jedesmal Blutlaugensalz erzeugt wird, oder ob einige dieser Stoffe nur das hinterher oder vorher zugesetzte Eisenoxydsalz zu Oxydulsalz reduciren, und hierdurch die blaue Fällung durch das ganz unverändert gebliebene rothe Salz möglich machen, ist nicht genau untersucht. Auch verdienen die übrigen hierbei entstehenden Zersetzungsproducte eine Untersuchung. Die hierher gehörenden desoxydirenden Stoffe sind: *Phosphor*, welcher langsam wirkt. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 30, 128). — *Phosphorige Säure* und *unterphosphorigsaure Salze.* BOUDAULT (*N. J. Pharm.* 7, 437; auch *J. pr. Chem.* 36, 12). — *Schweflige Säure*, welche dabei zu Schwefelsäure wird, und schwefligsaure Salze, die sich in schwefelsaure verwandeln. BOUDAULT. — *Stickoxydgas* und selbst *rauchende Salpetersäure*, während Stickoxydulgas und reine Salpetersäure die Wirkung nicht zeigen. SCHÖNBEIN.

Auch gehören hierher viele Metalle: *Eisen* in der Lösung aufgehängt, bedeckt sich an seinen rauhen Stellen bald mit blauem Cyaneisen, welches Haar- und Feder-förmig bis zur Oberfläche der Lösung hinaufwächst, und sich da dunkelblau färbt. Beim Kochen mit Eisen entsteht ein erst blaugrüner, dann grüner, dann blassgrüner, dann grauer, dann weifsgrauer Niederschlag, welcher sich an der Luft dunkelblau färbt. Die Lösung ist hierdurch beinah entfärbt, etwas alkalisch, und hält Blutlaugensalz. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 23). — Eisen bedeckt sich schnell mit einem hellblauen, sich an der Luft dunkelblau färbenden Körper, und ertheilt der Lösung die Eigenschaft, Eisenoxydsalze blau zu fällen. Zur Bildung des blauen Ueberzugs ist Luft nöthig; denn Eisendrath, in die kochende Lösung gebracht, bleibt, wenn man sie bei abgehaltener Luft erkalten lässt, blank; wird jedoch die Luft nicht ganz vollständig abgehalten, so bilden sich in 2 Tagen blaue Stellen am Eisen, welche allmälig zu feinen, schmutzig blauen, gewundenen, langen, bis gegen den Stöpsel hinauf steigenden Fäden auswachsen. Am Ende ist die Flüssigkeit entfärbt, und fällt Eisenoxydsalze dunkelblau, und Eisenoxydulsalze weifs. SCHÖNBEIN. — *Zink* wirkt fast so rasch wie Eisen, bedeckt sich mit gelbweifsen Puncten, und fällt ein schmutzig weifses Pulver. Hierbei wird die Lösung anfangs Eisenoxydsalze blau fällend, aber nach längerer Wirkung ist sie entfärbt, fällt nicht mehr Eisenoxydsalze blau, und enthält reichlich Ammoniak. In einer durch Auskochen von Luft befreiten Lösung bleibt das Zink wochenlang blank, und die Lösung behält ihre Farbe, und bläut Eisenoxydsalze nur ein wenig. SCHÖNBEIN. — *Arsen*, *Antimon*, *Wismuth*, *Zinn* und *Blei* machen die Lösung schnell Eisenoxydsalze bläuend, dagegen *Kadmium*, *Kupfer*, *Quecksilber* und *Silber* sehr langsam. Aber selbst auf *Gold*, *Platin* und *Palladium* setzt ein Gemisch der Lösung mit salpetersaurem Eisenoxyd in einigen Stunden Berlinerblau ab. SCHÖNBEIN. [Aber dieses Gemisch gibt auch bei längerem Stehen in einem Glase für sich Berlinerblau. GM.] — Auch fein vertheiltes *Zinnoxydul* oder *Kupferoxydul* erzeugen in der Lösung des rothen Salzes bald etwas Blutlaugensalz. SCHÖNBEIN.

Auch *Iodkalium*, zum Gemisch der Lösung mit einem Eisenoxydsalze ge-

fügt, bewirkt die Fällung von Berlinerblau. SMEE. [Wohl unter Freiwerden von Iod.]

Auch einige *organische Stoffe* ertheilen der Lösung des rothen Salzes die Eigenschaft, Eisenoxydsalze blau zu fällen: *Harnsäure*, *Kreosot*, *Cinchonin* und *Morphin* (nicht aber Chinin und Strychnin) machen die Lösung schon in 1 Minute Eisenoxydsalze bläuend. — *Aether* oder *Weingeist* wirkt auch bei längerem Stehen auf die reine Lösung nicht ein; ist sie aber mit salpetersaurem Eisenoxyd gemischt (welches für sich nicht durch Weingeist oder Aether reducirt wird), so wird bald viel Berlinerblau gefällt. — Durch kurzes Kochen mit *Zucker* erhält die Lösung für sich die bläuende Eigenschaft nur in geringem Maafse; aus der mit Eisenoxydsalz gemischten Lösung fällt Zucker schon bei Mittelwärme in einigen Stunden Berlinerblau. SCHÖNBEIN. — *Ameisensäure*, einige Tage mit der reinen Lösung des rothen Salzes hingestellt, oder damit abgedampft, bewirkt die Fällung von etwas Berlinerblau, und ertheilt ihr die Eigenschaft, salpetersaures Eisenoxyd blau zu fällen. Aehnlich wirken *Essigsäure*, *Tartersäure* und *Citronsäure*. Aber *Oxalsäure* zeigt selbst beim Kochen keine Wirkung; im Gegentheil bewirken gröfsere Mengen von Oxalsäure, dass aus einem Gemisch von salpetersaurem Eisenoxyd und der Lösung des rothen Salzes Untersalpetersäure, Stickoxyd, Hydrothion, Phosphorwasserstoffgas, Harnsäure oder Zucker kein Berlinerblau fällen, und Hydroselen weniger, als bei Abwesenheit der Oxalsäure. SCHÖNBEIN. Wenn dagegen die Lösung des rothen Salzes mit Kali versetzt ist, so wird die Oxalsäure durch dasselbe unter Bildung von kohlensaurem Kali und Blutlaugensalz zerstört. BOUDAULT.

16. Das gelöste Anderthalb-Cyaneisenkalium fällt nicht die Salze der übrigen Alkalien, aber die meisten *Salze der schweren Metalle*. — Die Gleichung bei diesen Fällungen ist in den meisten Fällen folgende: $3KCy,Fe^2Cy^3 + 3(CuO,SO^3) = 3CuCy,Fe^2Cy^3 + 3(KO,SO^3)$. — Aber auch hier reifst die neue Verbindung häufig unzersetztes Anderthalb-Cyaneisenkalium mit sich nieder, durch Waschen schwierig oder nicht zu entfernen. Der erhaltene Niederschlag zerfällt gewöhnlich bei der Digestion mit wässrigem Kali in wiederhergestelltes Anderthalb-Cyaneisenkalium und ausgeschiedenes Metalloxyd.

Verbindungen. Das Anderthalb-Cyaneisenkalium löst sich in 3,8 Th. kaltem, und in weniger heifsem Wasser, GM., in 2 Th. kaltem, in weniger als 1 Th. kochendem, GIRARDIN. Die gesättigte Lösung hat eine braungelbe, die verdünnte eine citronengelbe Farbe, welche erst bei grofser Verdünnung unmerklich wird. Gm. Aus der wässrigen Lösung fällt Weingeist das Salz als gelbes Pulver. GIRARDIN.

Es scheint sich mit Vitriolöl zu vereinigen (IV, 378).

Es löst sich nicht in absolutem Weingeist, sehr wenig in wässrigem. GM.

Prussemertepat. $C^6N^3Fe^2K = C^6N^3FeK^2,C^6N^3Fe^3 = KFe^2Cy^3 = K^2FeCy^3,3FeCy$.

Ferrocyaneisenkalium, WILLIAMSON. — EVERITT (*Phil. Mag. J.* 6, 97) wies die Bildung dieser Verbindung beim Erhitzen von Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure nach.

1. Wenn man durch Destillation von Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure Blausäure bereitet (IV, 310 u. 372), so setzt sich die Verbindung in der Retorte als ein gelbes Pulver ab, welches bei abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser zu waschen ist. EVERITT.

$2K^2FeCy^3 + 6SO^3 + 3HO = 3(KO,2SO^3) + 3HCy + KFe^2Cy^3$. — Die aus 368,8 Th. (2 At.) trocknem Blutlaugensalz durch Schwefelsäure erhaltene Verbindung hält 38 Th. (fast 1 At.) Kalium. WILLIAMSON.

Die Verbindung ist, wenigstens wenn man blofs 3 At. Schwefelsäure anwendet, so dass einfach schwefelsaures Kali entsteht, nicht gelb, sondern weifs. — Sie wird durch wässriges Chlor oder erwärmte Salpetersäure, welche Kalium, kein Eisen, entziehen, in die (IV, 383) beschriebene blaue Verbindung verwandelt. $K^2FeCy^3,3FeCy - K = KFe^2Cy^3,Fe^2Cy^3$. — Auch an der Luft bläut sich die Verbindung unter Freiwerden von Blutlaugensalz. — Durch wässriges Kali wird sie in Blutlaugensalz und zurückbleibendes Eisenoxydul verwandelt. WILLIAMSON. $K^2FeCy^3,3FeCy + 2KO = 2K^2FeCy^3 + 2FeO$.

6 C	36	20,78
3 N	42	24,25
2 Fe	56	32,34
K	39,2	22,63
$C^6N^3Fe^2K$	173,2	100,00

GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 46, 76) glaubte in dieser weifsen Verbindung $K^2Fe^7Cy^9$ gefunden zu haben; doch entdeckte Er später (*Ann. Chim. Phys.* 51, 370), dass Er sich eines, kohlensauren Kalk haltenden, Wassers zum Auswaschen bedient hatte.

Wenn man 100 Th. Blutlaugensalz mit 12 Th. Vitriolöl und 20 Th. Wasser destillirt, bis 16 Th. übergegangen sind, und den Rückstand auswäscht, so wird das letzte Waschwasser opalisirend, und färbt, wenn es Chlorbaryum noch ein wenig trübt, die Eisenoxydsalze violett, aber wenn es dasselbe nicht mehr trübt, dunkelblau. Der bei diesem Waschen hellblau gewordene Rückstand, schwach an der Luft geglüht, tritt an Wasser schwach alkalisch reagirendes Blutlaugensalz mit wenig schwefelsaurem Kali ab, und lässt ein schwarzes Gemenge, welches mit Salzsäure Wasserstoffgas mit wenig Hydrothion entwickelt; aber nach starkem Glühen an der Luft tritt es an Wasser stark alkalisch reagirendes Blutlaugensalz nebst einer Spur von schwefelsaurem Kali ab, und lässt Eisen mit einer gröfseren Menge von Schwefeleisen. Also ist der hellblaue Rückstand eine Verbindung von Cyaneisen mit Blutlaugensalz und schwefelsaurem Kali. Digerirt man den hellblauen Rückstand mit Salpetersalzsäure, bis er dunkelblau geworden ist, so hält die gelbe Flüssigkeit etwas Eisenoxyd, aber keine Schwefelsäure. Wäscht man ihn hierauf aus, so hält das grüngelbe Waschwasser Anderthalb-Cyaneisenkalium, und das gewaschene Berlinerblau gibt beim Glühen wieder Blutlaugensalz, schwefelsaures Kali, Eisen und Schwefeleisen. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 29, 47).

2. Hierher gehört wahrscheinlich auch der weifse Niederschlag, welcher bei der Fällung eines Eisenoxydulsalzes durch Blutlaugensalz erhalten wird, und welcher nicht reines Einfachcyaneisen ist, sondern, wie PROUST, ROBIQUET, BERZELIUS zeigten, zugleich Cyankalium enthält. $2K^2FeCy^3 + 2FeCl = 2KCl + K^2FeCy^3,3FeCy$. — Soll dieser Niederschlag ganz weifs, nicht durch Berlinerblau gebläut, ausfallen, so muss das Eisenoxydulsalz völlig frei von Oxydsalz, und das wässrige Cyaneisenkalium durch Auskochen von aller Luft befreit sein, und diese muss beim Mischen möglichst ausgeschlossen werden. — Die Lösung von unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Eisenoxydul, welche man durch Zusammenstellen von Eisen mit wässriger schwefliger Säure in einer verschlossenen Flasche erhält (III, 221), gibt mit Blutlaugensalz einen rein weifsen Niederschlag. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 1, 72). Auch ist ein Zusatz von schwefliger Säure oder von Hydrothion zum Eisenoxydulsalz dienlich.

Auch nach anhaltendem Auswaschen mit Wasser, welchem etwas Hydrothion und Salzsäure zugefügt ist, bleibt der Niederschlag

kaliumhaltig, wofern er nicht Gelegenheit hat, sich durch Luftzutritt zu bläuen. ROBIQUET. — Eisenvitriol und Blutlaugensalz fällen sich wechselseitig vollständig, man mische in gelöster Gestalt 12 Th. Blutlaugensalz mit 9, 10 oder 11 Th. Eisenvitriol, denn die Flüssigkeit über dem Niederschlage gibt weder mit Eisenoxydsalzen noch mit Blutlaugensalz eine Trübung; aber der Niederschlag mit 9 Th. Vitriol tritt an das Wasser beim Waschen Blutlaugensalz ab, der mit 11 Th. Vitriol tritt Vitriol ab, und der mit 10 Th. Vitriol keines von beiden. ROBIQUET.

Der weifse Niederschlag verwandelt sich durch Luft und andere oxydirende Körper in Berlinerblau. An der Luft färbt er sich immer dunkler blau, und in diesem Verhältnisse tritt er an das Waschwasser immer mehr Blutlaugensalz ab, eine übrigens neutrale Flüssigkeit bildend. Erst wenn beim Auswaschen mit lufthaltendem Wasser die Umwandlung in Berlinerblau völlig erfolgt ist, ist alles Kalium entzogen; da man meistens mit dem Auswaschen früher aufhört, so hält das käufliche Berlinerblau noch Blutlaugensalz. War der weifse Niederschlag mittelst überschüssigen Blutlaugensalzes dargestellt, so wird er beim Auswaschen mit lufthaltendem Wasser darin löslich; wäscht man hierauf mit Salzsäure-haltigem Wasser, welches sich nicht färbt, bis es beim Abdampfen keinen Rückstand mehr lässt, dann wieder mit reinem Wasser, so färbt sich dieses wieder blau. ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* 44, 279). vgl. noch BERZELIUS und ROBIQUET (IV, 352).

Die Theorie von dieser Berlinerblau-Bildung durch Luft ist noch nicht genügend gegeben. Die einfachste Annahme würde sein, dafs ein Theil des Eisens durch die Luft als Eisenoxyd ausgeschieden wird, so dass nach dem Auswaschen des Blutlaugensalzes ein Gemenge von Berlinerblau und Eisenoxyd bliebe. $6KFe^2Cy^3 + 3O = 3K^2FeCy^3 + Fe^7Cy^9 + Fe^2O^3$. — Unwahrscheinlicher erzeugen sich dabei rothes Cyaneisenkalium, Blutlaugensalz und Kali, die vom Waschwasser aufgenommen werden. $24KFe^2Cy^3 + 13O = K^3Fe^2Cy^6 + 4K^2FeCy^3 + 6Fe^7Cy^9 + 13KO$. Dann müsste aber das Waschwasser durch das erzeugte Kali alkalisch werden, was von ROBIQUET verneint wird.

Der weifse Niederschlag bläut sich im Kreise der galvanischen Batterie am +Pol. SCHÖNBEIN. — Er bläut sich in Berührung mit wässrigem Chlor oder mit Salpetersäure. — Er bläut sich in Berührung mit Chromsäure oder mit zweifach- (nicht mit einfach-) chromsaurem Kali; dessgleichen in Berührung mit Blei- oder Mangan-Hyperoxyd, jedoch blofs bei Gegenwart einer Säure, wie Schwefelsäure. Auch bläut er sich sogleich beim Uebergiefsen mit einem Eisenoxydsalze, welches dadurch in ein Eisenoxydulsalz verwandelt wird. SCHÖNBEIN. $3KFe^2Cy^3 + 2Fe^2Cl^3 = 3KCl + 3FeCl + Fe^7Cy^9$. — Auch mit wässrigem rothen Cyaneisenkalium verwandelt er sich in Berlinerblau, unter Bildung von Blutlaugensalz. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 30, 150). In diesem Falle möchte wohl das Berlinerblau A entstehen: $3KFe^2Cy^3 + K^3Fe^2Cy^6 = 3K^2FeCy^3 + Fe^5Cy^6$.

Prussümert-Prussemertepat. $C^6N^3Fe^2K,C^6N^3Fe^2 = KFe^4Cy^6$.

Ferrid-Cyaneisenkalium. WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 57, 228).

In diese blaue Substanz verwandelt sich die eben betrachtete weifse Verbindung KFe^2Cy^3 (IV, 382) bei der Behandlung mit Chlor, Salpetersäure oder Schwefelsäure. — Man erwärmt 1 Th. der weifsen Verbindung mit 1 Th. Salpetersäure und 20 Th. Wasser unter beständigem Umrühren in einer Schale; nahe beim Siedpunct fängt sie an, sich unter Stickoxydgas-Entwicklung zu bläuen; sobald dieselbe lebhaft wird, nimmt man die Schale vom Feuer, wobei das Gas fortfährt sich zu entwickeln, bis eine satt blaue Färbung

eingetreten ist. Wäre diese nicht dunkel genug, so erwärmt man nochmals mit etwas frischer Salpetersäure, bis eine Probe des Blau's bei der Zersetzung durch wässriges Kali kein Oxydoxydul, sondern Oxyd zurücklässt. Hierauf wird gewaschen, bis das Ablaufende beim Abdampfen keinen Salpeter mehr lässt. — Wenn die Salpetersäure zu stark eingewirkt hat, so liefert das erhaltene Blau mit Kali, statt des Blutlaugensalzes, rothes Cyaneisenkalium, und ist dann zu verwerfen.

Nach dem Trocknen sehr schön violett, fast ohne Kupferglanz. Zeigt sich, im frisch gebildeten Zustande in Wasser suspendirt, mit grüner Farbe durchsichtig.

	Bei 100°		WILLIAMSON
24 C	144	20,71	21,11
12 N	168	24,16	
2 K	78,4	11,27	10,75
8 Fe	224	32,21	32,45
9 HO	81	11,65	11,41
$2KFe^4Cy^6,9HO$	695,4	100,00	

Lässt sich auch betrachten als KFe^2Cy^3,Fe^2Cy^3, d. h. als rothes Cyaneisenkalium, worin 2 K durch 2 Fe ersetzt sind, WILLIAMSON; oder als Berlinerblau. A, Fe^5Cy^6, worin 1 Fe durch 1 K vertreten ist.

Bei weiterem Kochen mit Salpetersäure geht dieses Blau in eine dunkelgrüne Substanz über, welche mit dem Siebenfünftel-Cyaneisen von PELOUZE übereinzukommen scheint. — Bei der Behandlung mit wässrigem Kali lässt die blaue Substanz, unter Bildung von Blutlaugensalz, 25,5 Proc. Eisenoxyd. $KFe^4Cy^6 + 3KO = 2K^2FeCy^3 + Fe^2O^3$. [Nach der Berechnung sollte man 23 Proc. Eisenoxyd erhalten.] — Erhitzt man das Blau im Ueberschuss mit wässrigem Blutlaugensalz, so wird dieses in rothes Cyaneisenkalium verwandelt. Ist das Blutlaugensalz vorwaltend, und erhitzt man längere Zeit, so ist das Blau in ein blassblaues Pulver verwandelt, welches $1\frac{1}{2}$ mal so viel Kalium hält, als das angewendete Blau. WILLIAMSON. — $K^2Fe^8Cy^{12} + 2K^2FeCy^3 = K^3Fe^2Cy^6 + K^3Fe^8Cy^{12}$. Dieses blaue Pulver $K^3Fe^8Cy^{12}$ wäre eine Verbindung von KFe^4Cy^6 mit 2 KFe^2Cy^3, oder von 1 At. rothem Cyaneisenkalium und 6 At. Einfachcyaneisen $= K^3Fe^2Cy^6 + 6FeCy$.

Einfach-Cyaneisennatrium. $Na^2FeCy^3 = C^6N^3FeNa^2$.

Eisenblausaures Natron, blausaures Eisenoxydul-Natron.

Wird gewöhnlich durch Eintragen von Berlinerblau in kochendes Natron, so lange sich ersteres braun färbt, Filtriren und Krystallisiren erhalten. — Die wasserfreie Verbindung ist nicht weiter untersucht. Die Krystalle sind blassgelbe durchsichtige rhombische und 6seitige Säulen, bald mit 2 Flächen zugeschärft, bald mit 4 Flächen zugespitzt, oder Nadeln. JOHN. — Glänzend, sehr spröde. 2- u. 1-gliedriges System, *Fig.* 115; u' : u = 99° 40'; u : t = 139° 50'; u : m = 130° 10'; i : t = 136° 48'; f : t = 128° 37'; $a : a$, nach hinten, = 104° 8'; a : i = 127° 40'; a : m = 127° 56'; ohne Blätterdurchgang. BUNSEN (*Pogg.* 36, 413). Von 1,458 spec. Gew. und schwach salzig bitterem Geschmack. An warmer trockner Luft zu einem weifsen Pulver verwitternd. — In $4\frac{1}{2}$ Th. (1 Th., ITTNER) kaltem Wasser, in weniger kochendem und nicht in Weingeist löslich. JOHN (*N. Gehl.* 3, 171).

Krystallisirt			Berzelius	Oder			Ittner
6 C	36	13,82		2 NaO	62,4	23,96	23
3 N	42	16,13		FeO	36	13,82	32
Fe	28	10,75		3 HCy	81	31,11	
2 Na	46,4	17,82					
12 HO	108	41,48	39	9 HO	81	31,11	
$Na^2FeCy^3,12HO$	260,4	100,00			260,4	100,00	

Anderthalb-Cyaneisennatrium. $3NaCy,Fe^2Cy^3 = C^6N^3Na^3,C^6N^3Fe^2$.

Man leitet durch die wässrige Lösung des Einfach-Cyaneisennatriums Chlorgas, bis sie die Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, dampft ab, filtrirt vom Berlinerblau und einem gelben Pulver ab, und reinigt die durch weiteres Abdampfen erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren. Kramer (*J. Pharm.* 15, 98). — Man dampft die mit Chlor behandelte Flüssigkeit ab, mischt sie mit Weingeist, welcher die Reinigung der Lösung befördert, lässt das bei auffallendem Lichte gelbgrüne, bei durchfallendem rothe weingeistige Filtrat freiwillig verdunsten, löst die Krystalle in Wasser, fügt Weingeist hinzu, und lässt wieder verdunsten. Bette (*Ann. Pharm.* 23, 117).

Rubinrothe gerade 4seitige Säulen, mit abgestumpften Seitenkanten; von pomeranzengelbem Pulver. Bette. Grüne, durchsichtige 4seitige Säulen, verwitternd, bei 50° schmelzend. Kramer. — [Hielt Kramer's Salz mehr Krystallwasser?]

Die Krystalle verknistern beim Erhitzen unter grüner Färbung, schmelzen unter starkem Spritzen, und zersetzen sich auch bei längerem Glühen nur unvollkommen. Sie bilden bei längerer Digestion mit Salpetersalzsäure eine braune Lösung. Beim Erhitzen seines Pulvers mit Vitriolöl zeigt das Salz dasselbe Verhalten, wie das entsprechende Kaliumsalz (IV, 378), es stöfst einen eigenthümlichen Geruch aus, wird blassgelb, dann bläulichweifs und zähe, und lässt dann unter starker Gasentwicklung schwefelsaures Eisenoxyd und Kali. Bette. — Das Salz zerfliefst bald an der Luft, Bette; es löst sich in 5,3 Th. kaltem, in 1,25 Th. kochendem Wasser; die gelbe Lösung zeigt einen um so stärkeren Stich ins Grünliche, je concentrirter sie ist. Kramer. Es löst sich sehr wenig in Weingeist, Kramer; aber es wird auch aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Weingeist nicht gefällt. Bette.

Krystalle, bei 100° getrocknet.			Bette
3 Na	69,6	23,23	22,73
2 Fe	56	18,69	18,28
6 Cy	156	52,07	
2 HO	18	6,01	
$3NaCy,Fe^2Cy^3+2Aq$	299,6	100,00	

Die Annahme von 3 At. Wasser ist wahrscheinlicher.

Einfach-Cyaneisenbaryum. $Ba^2FeCy^3 = C^6N^3FeBa^2$.

1. Man bringt in kochendes Barytwasser so lange Berlinerblau, als sich dieses braun färbt, filtrirt kochend und lässt zum Krystallisiren erkalten. W. Henry (*Scher. J.* 3, 672). Der Rückstand ist wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes wiederholt mit Wasser auszukochen, und die Krystalle sind durch Umkrystallisiren zu reinigen. Berzelius. — 2. Man

mischt die kochenden wässrigen Lösungen von 211,4 Th. (1 At.) krystallisirtem Blutlaugensalz und viel mehr als 244 Th. (2 At.) krystallisirtem Chlorbaryum, und kocht das beim Erkalten erhaltene Krystallpulver noch mit wässrigem Chlorbaryum. Wendet man nicht einen Ueberschuss von Chlorbaryum an, so erhält man eine Verbindung von Cyaneisenbaryum mit Cyaneisenkalium. DUFLOS (*Schw.* 65, 233). — 3. Man sättigt Eisenblausäure mit Barytwasser oder kohlensaurem Baryt, kocht das Ganze mit Wasser aus, und filtrirt. BERZELIUS (*Lehrb.*).

Die erhaltenen Krystalle sind gelbe, durchsichtige, kleine rhomboidale Parallelepipeden, W. HENRY; schiefe rectanguläre Säulen, BUNSEN (*Pogg.* 36, 416). *Fig.* 92; die m-Fläche grofs; die t-Fläche klein; l : m = 142° 49′; m : t = 90°. BUNSEN. Sie sind luftbeständig, werden aber bei 40° durch Wasserverlust weifs und undurchsichtig. Von den 6 At. Wasser, welche sie enthalten, verlieren sie bei einer Hitze, welche sie ohne weiter gehende Zersetzung aushalten können, blofs 5½ At. oder 16,56 Proc. (nach PORRET 16,59 Proc.), während ½ At. Wasser fest zurückgehalten wird. BERZELIUS. Der Rückstand zersetzt sich beim Glühen (ohne Schmelzung, DUFLOS), leichter als das Blutlaugensalz, in Stickgas, Cyanbaryum und Kohlenstoffeisen. Beim Glühen an der Luft lässt er Eisenoxyd und kohlensauren Baryt. BERZELIUS. — Bei 1stündigem Kochen von 7 Th. des Salzes mit 10 Th. Quecksilberoxyd und mit Wasser erhält man ein Filtrat, welches Baryt, Cyanquecksilber und etwas Quecksilberoxyd hält, und einen aus Eisenoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilber bestehenden Rückstand. Mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd verhält sich die Baryumverbindung, wie das Blutlaugensalz (IV, 374). DUFLOS (*Schw.* 65, 114) — Die Krystalle lösen sich in 584 Th. DUFLOS, 1800 PORRET, 1920 THOMSON kaltem und in 100 THOMSON, 116 DUFLOS kochendem Wasser. Schwefelsäure fällt hieraus den Baryt, während Eisenblausäure gelöst bleibt. PORRET. — Die Krystalle bilden, schwieriger, als das Blutlaugensalz, mit Vitriolöl eine Lösung, aus welcher beim Einwirken der feuchten Luft Krystalle anschiefsen, welche beim Behandeln mit Wasser in schwefelsauren Baryt, Eisenblausäure und freie Schwefelsäure zerfallen. BERZELIUS. — Die wässrige Lösung trübt sich beim Durchleiten von Chlor, färbt sich grünlich gelb, setzt ein grünes Pulver ab, wird dann braun und dunkelroth, und zersetzt sich beim Abdampfen unter Absatz eines blauweifsen Pulvers, ohne Krystalle zu liefern. KRAMER.

	Krystallisirt		BERZELIUS
2 Ba	137,2	46,16	45,89
Fe	28	9,43	9,28
3 Cy	78	26,24	
6 HO	54	18,17	
$Ba^2FeCy^3,6Aq$	297,2	100,00	

Grünes Einfach-Cyaneisenbaryum. Bereitet man das gelbe Salz durch Digestion von Berlinerblau mit Barytwasser, Filtriren und Krystallisiren, so bleibt in der Mutterlauge die isomere grüne Modification. Diese Lösung wird nicht durch Weingeist gefällt; mit Eisenoxydsalzen liefert sie Berlinerblau; an der Luft langsam verdunstend, setzt sie kleine Krystalle von salpetersaurem Baryt ab, unter Zerstörung der grünen Farbe, welche aber wieder auftritt, wenn man den eingetrockneten Rückstand mit Weingeist übergossen einige Zeit dem Sonnenlichte darbietet. BERZELIUS (*Lehrb.*).

Einfach-Cyaneisenbaryumkalium. $KBaFeCy^3 = K^2Fe^2,Cy^3,Ba^2FeCy^3$.

Man fällt die nicht zu verdünnte Lösung eines Barytsalzes durch Blutlaugensalz. MOSANDER (*Pogg.* 25, 390). — Das Blutlaugensalz muss überschüssig sein. DUFLOS (*Schw.* 65, 233). Die kochende Lösung von 1 Th. krystallisirtem Chlorbaryum wird mit der von 2 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz gemischt, so dass die Verbindung sich erst beim Erkalten krystallisch abscheidet. BUNSEN (*Pogg.* 36, 416).

Hellgelbe Krystalle, DUFLOS. Schwach stumpfes entscheiteltes Rhomboeder. *Fig.* 153; p : r = 118° 53′; r : r² = 81° 29′; r oder r² : r³ = 98° 33′; spaltbar nach r. BUNSEN. — Die Krystalle verlieren beim Erhitzen an der Luft 6 Proc. Wasser, kommen beim Glühen in Fluss, und lassen Eisenoxyd mit kohlensaurem Baryt und Kali. DUFLOS. Sie lösen sich in 38 Th. kaltem, in 9,5 Th. kochendem Wasser, DUFLOS; in 36,38 Th. Wasser von 14°, in 11,85 kochendem, MOSANDER.

	Krystallisirt		DUFLOS
K	39,2	16,28	17,33
Ba	68,6	28,49	30,00
Fe	28	11,63	11,90
3 Cy	78	32,39	
3 HO	27	11,21	
$KBaFeCy^3,3Aq$	240,8	100,00	

MOSANDER gibt für die Krystalle dieselbe Formel.

Anderthalb-Cyaneisenbaryumkalium. KBa^2Cy^3,Fe^2Cy^3.

Man leitet durch die wässrige Lösung des vorigen Salzes so lange Chlorgas, bis sie nach dem Schütteln den Geruch nach Chlor behält, verjagt diesen Ueberschuss durch Erwärmen, fügt etwas Weingeist hinzu, filtrirt vom Berlinerblau ab, lässt freiwillig verdunsten, befreit die erzeugten gröſseren Krystalle des Baryum-Kalium-Salzes von den darauf angeschossenen feinen Nadeln des Anderthalb-Cyaneisenkaliums, und reinigt sie durch Umkrystallisiren. — Kurze 6seitige Säulen, aus, von einem Mittelpunct ausstrahlenden, Lamellen zusammengesetzt; rothschwarz, in dünnen Lamellen mit dunkelrother Farbe durchsichtig; von braungelbem Pulver; luftbeständig. — Das Pulver backt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zusammen, entwickelt Blausäure und Wasser, löst sich leicht in Wasser, daraus durch viel Weingeist fällbar. BETTE (*Ann. Pharm.* 23, 128).

	Krystallisirt		BETTE
K	39,2	8,86	8,97
2 Ba	137,2	31,01	30,54
2 Fe	56	12,66	12,48
6 Cy	156	35,26	
6 HO	54	12,21	
KBa^2Cy^3,Fe^2Cy^3+6Aq	442,4	100,00	

Einfach-Cyaneisenstrontium. $Sr^2FeCy^3 = C^6N^3FeSr^2$.

Man digerirt die nach 2) (IV, 343) bereitete wässrig-weingeistige Eisenblausäure mit kohlensaurem Strontian, bis der Weingeist verdunstet ist, dampft das Filtrat ab, wobei viel grüne Materie, wohl

Berlinergrün, niederfällt und die Krystalle grünlich färbt, daher man dieselben durch wiederholtes Lösen in Wasser, Filtriren und Krystallisiren reinigt, bis sie rein gelb sind. BETTE (*Ann. Pharm.* 22, 148). — W. HENRY (*Scher. J.* 3, 674) erhielt durch Digestion von Berlinerblau mit Strontianwasser und Abdampfen des Filtrats keine Krystalle, sondern eine luftbeständige weifse Masse. Bei der Digestion von Berlinerblau mit kohlensaurem Strontian und Wasser, Filtriren und Abdampfen erhielt BETTE eine rothe Substanz, wahrscheinlich Anderthalb-Cyaneisenkalium, welches bisweilen im Berlinerblau vorkommt.

Blassgelbe schiefe rhombische Säulen mit stark abgestumpften Seitenkanten. BETTE. Die Krystalle verwittern leicht unter weifser Färbung und Verlust von 21 Proc. ($7^1/_2$ At.) Wasser; im Wasserbade verlieren sie 38,6 Proc. (14 At.); das letzte At. Wasser scheint erst bei einer Hitze entwickelt werden zu können, bei der die Verbindung zerstört wird. — Die Krystalle lösen sich in 2 Th. kaltem und weniger als 1 Th. kochendem Wasser, und wenig in Weingeist. Kohlensaures Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung alles Strontium als kohlensauren Strontian. BETTE (*Ann. Pharm.* 22, 148).

	Krystallisirt		BETTE
2 Sr	88	26,75	26,34
Fe	28	8,51	8,36
3 Cy	78	23,11	
15 HO	135	41,03	
Sr^2FeCy^3+15Aq	329	100,00	

Einfach-Cyaneisencalcium. Ca^2FeCy^3. — Man kocht reines Berlinerblau mit nicht überschüssiger Kalkmilch, setzt das Filtrat der Luft aus, bis der freie Kalk als kohlensaurer gefällt ist, und dampft ab. ITTNER. — Aus der zur Syrupdicke abgedampften Lösung schiefsen nach einigen Tagen die Krystalle an. BERZELIUS (*Schw.* 30, 12).

Blassgelbe grofse rhombische Säulen, an den stumpfen Ecken abgestumpft. BERZELIUS. Plattgedrückte rhombische Säulen mit einigen Zuspitzungsflächen, u' : u = 133°, ungefähr. BUNSEN (*Pogg.* 36, 416). Von unangenehm bitterem Geschmacke. — Die Krystalle verlieren bei 40°, ohne zu zerfallen, 39,61 Proc. ($11^1/_2$ At.) Wasser, und entwickeln bei stärkerem Erhitzen Wasser und etwas kohlensaures und blausaures Ammoniak; dem Rothglühen nahe zeigt der Rückstand ein schwaches Erglimmen. Beim Verbrennen an der Luft lässt das Salz Eisenoxyd und kohlensauren Kalk. BERZELIUS. — Das Salz löst sich leicht in Wasser, EUG. MARCHAND; nach ITTNER, der es jedoch nicht krystallisch erhielt, zerfliefst es sogar an der Luft. Es löst sich nicht in Weingeist.

	Krystallisirt		BERZELIUS
2 Ca	40	15,75	15,95
Fe	28	11,02	10,68
3 Cy	78	30,71	
12 HO	108	42,52	
Ca^2FeCy^3+12Aq	254	100,00	

Hierher gehörende, weiter zu prüfende basische Verbindungen:

1. Bei der Digestion des Berlinerblau's mit selbst überschüssigem Kalk bleibt statt des reinen Eisenoxyds eine lichtochergelbe unauflösliche Materie. BERZELIUS.

2. Beim Kochen von Berlinerblau mit überschüssigem Kalk setzt sich aus dem Filtrate eine dunkel kermesinrothe Masse in amorphen Blättchen ab. — Kochende Kalilauge verwandelt sich damit in Blutlaugensalz, und lässt einen erst blauen, dann weifsen Rückstand von kohlensaurem Kalk, der nach dem Waschen sich in Salzsäure zu einer wasserhellen Flüssigkeit löst. Beim Kochen mit starker Salpetersäure oder Salpetersalzsäure gibt die rothe Masse eine klare braune Lösung, welche mit Kali und Hydrothion die Purpurfärbung (IV, 370) zeigt, übrigens frei von Kupfer ist. Gm.

3. Erhitzt man das Salz, $KCaFeCy^3$, an der Luft, löst es dann in Wasser und setzt die Lösung (auch bei abgehaltener Luft, und auch bei Zusatz von Kali) der Sonne aus, so färbt sie sich lebhaft kermesinroth, entfärbt sich aber wieder im Schatten. Die Lösung muss alkalisch sein, und noch unzersetztes Blutlaugensalz halten; fällt man dasselbe durch ein Kupfersalz, so verliert die Lösung die Eigenschaft, sich in der Sonne zu röthen, erhält sie aber durch Zusatz von Blutlaugensalz wieder. Auch eine Wärme von 50° zerstört die Röthung, die aber nach dem Erkalten in der Sonne wiederkommt. Die rothe Lösung, im Sonnenlichte abgedampft, lässt einen kermesinrothen Rückstand. Die Röthung lässt sich nicht von dem cyansauren Kali ableiten, welches beim Erhitzen des genannten Doppelsalzes an der Luft entsteht; denn auch nach dem Erhitzen im verschlossenen Tiegel röthet sich die Lösung des Rückstands in der Sonne. Säuren fällen aus der gerötheten Lösung bisweilen ein rothes, Eisen haltendes, Pulver, welches durch kohlensaures Kali entfärbt wird. CAMPBELL (*Ann. Pharm.* 28, 54).

Anderthalb-Cyaneisencalcium. $3CaCy,Fe^2Cy^3$. — Durch schickliche Behandlung des in Wasser gelösten Einfach-Cyaneisencalciums mit Chlor. — Feine morgenrothe Nadeln, von pomeranzengelbem Pulver. — Sie entwickeln beim Glühen an der Luft unter anfangs grüner Färbung Wasser, Blausäure und Ammoniak, und lassen Eisenoxyd mit kohlensaurem Kalk. — Zerfliefslich, aus der wässrigen Lösung durch selbst starken Weingeist nicht fällbar. BETTE (*Ann. Pharm.* 23, 126).

	Krystallisirt		BETTE
3 Ca	60	15,79	15,17
2 Fe	56	14,74	14,95
6 Cy	156	41,05	
12 HO	108	28,42	
$3CaCy,Fe^2Cy^3+12Aq$	380	100,00	

BETTE nimmt blofs 10 At. Wasser in den Krystallen an.

Einfach-Cyaneisencalciumkalium. $KCaFeCy^3 = K^2FeCy^3,Ca^2FeCy^3$. — Man fällt die nicht zu verdünnte Lösung eines Kalksalzes durch [überschüssiges] Blutlaugensalz; der Niederschlag nimmt allmälig zu. MOSANDER (*Pogg.* 25, 391). — Auch wenn die Lösung des Kalksalzes blofs $1/_{5000}$ Kalk hält, wird, falls man das Blutlaugensalz in grofsem Ueberschuss anwendet, das Calcium vollständig gefällt; zu verdünnte Gypslösung gibt zwar mit der Lösung des Blutlaugensalzes keinen Niederschlag mehr, aber wohl, wenn man sie heifs mit krystallisirtem Blutlaugensalz sättigt; auch bewirkt wenig Blutlaugensalz die Fällung, wenn man dann das Gemisch in der Hitze mit Salmiak, Kochsalz oder Salpeter sättigt. CAMPBELL. — Die Kalklösung muss ganz neutral sein, weil der Niederschlag in Säuren löslich ist; in der Wärme ist die Fällung augenblicklich beendigt. EUG. MARCHAND (*J. Chim. méd.* 20, 558).

Der gelbweifse Niederschlag hängt sich fest an die Wandungen. MARCHAND. Nach dem Trocknen weifses Krystallpulver. MOSANDER. — Gelinde erhitzt und in Wasser gelöst liefert er eine sich in der Sonne röthende Flüssigkeit (s. oben). Nach dem Trocknen entzündet, fährt er fort zu glimmen, bis er in Eisenoxyd, cyansauren Kalk und cyan-

saures Kali verwandelt ist. CAMPBELL (*Ann. Pharm.* 28, 53). — Das Salz wird durch langes Waschen zersetzt, unter Bildung von Anderthalb-Cyaneisenmetallen und Ausscheidung von Eisenoxyd auf der Oberfläche. Es löst sich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. ohne alle Gasentwicklung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Verdünnen rothbraun wird, und mit Ammoniak keinen, aber mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag gibt (vgl. IV, 370). Es löst sich in verdünnter Salzsäure; concentrirte Salzsäure fällt hieraus das unveränderte Salz, und Kali fällt Kalkhydrat. Das Salz löst sich in 795 Th Wasser von 15° und in 145 Th. kochendem. Letztere Lösung ist gelb, setzt beim Erkalten nichts ab, färbt sich allmälig grünlich, und ist jetzt (vorher nicht) durch oxalsaures Ammoniak fällbar. MOSANDER? (*Berzelius Lehrb.*)

	Bei 70° getrocknet		E. MARCHAND
K	39,2	20,39	20,34
Ca	20	10,41	10,49
Fe	28	14,57	15,60
3 Cy	78	40,58	
3 HO	27	14,05	
$KCaFeCy^3+3Aq$	192,2	100,00	

Nach MOSANDER ist der Niederschlag wasserfrei.

Einfach-Cyaneisenmagnium. Mg^2FeCy^3. — Durch Sättigen der Eisenblausäure mit kohlensaurer Bittererde und Abdampfen des Filtrats erhält man sehr blassgelbe, kleine, sternförmig vereinigte Nadeln. Sie sind luftbeständig, behalten beim Glühen ihre Gestalt, färben sich aber gelber. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser zu einer blassgelben Lösung, welche durch kohlensaures Ammoniak oder kohlensaures Natron nur in der Hitze gefällt wird. BETTE (*Ann. Pharm.* 22, 152; 23, 115). — Durch Kochen von Berlinerblau mit Bittererde und Wasser erhielt ITTNER zerfliefsliche Tafeln.

	Krystallisirt		BETTE
2 Mg	24	10,08	11,38
Fe	28	11,77	11,89
3 Cy	78	32,77	
12 HO	108	45,38	
Mg^2FeCy^3+12Aq	238	100,00	

BETTE nimmt blofs 10 At. Wasser in den Krystallen an.

Anderthalb-Cyaneisenmagnium. $3MgCy,Fe^2Cy^3$. — Die Lösung des vorigen Salzes, mit Chlor behandelt, gibt beim Verdunsten eine rothbraune, nicht krystallische Masse; dieselbe entwickelt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Blausäure, und verbrennt dann wie Zunder, Eisenoxyd und Bittererde lassend. Sie entwickelt mit verdünnten Säuren Blausäure, löst sich leicht in Wasser zu einer gelbgrünen, bei gröfserer Verdünnung gelben Flüssigkeit, welche nicht durch Weingeist gefällt wird. Sie hält 9,57 Proc. Mg und 12,85 Proc. Fe. BETTE.

Einfach-Cyaneisenmagniumammonium. Nur im unreinen Zustande bekannt. — *a. Kaliumhaltig.* Man versetzt die Lösung eines Bittererdesalzes mit genug Salmiak, dann mit Ammoniak, dann mit Blutlaugensalz. Der Niederschlag entsteht bei Mittelwärme erst in einigen Stunden, beim Kochen sogleich, als ein schweres weifses Pulver, welches sich bei 100° nicht zersetzt, bei stärkerem Erhitzen in einem Glasrohr Cyan, blausaures Ammoniak und etwas Wasser entwickelt und ein schwarzes Pulver lässt, welches selbst nach starkem Glühen Cyan zurückbehält, und sich in 178 Th. kochendem Wasser mit gelber Farbe und widrig salzigem Geschmack löst.

b. Calciumhaltig. Man wendet zur Fällung, statt des Blutlaugensalzes, Einfach-Cyaneisencalcium an. Der weifse Niederschlag hat einen Stich ins Pfirsichblüthrothe, und ist nach dem Trocknen nicht so locker und leicht, wie *a.* BUNSEN (*Pogg.* 34, 142).

Die folgenden Analysen von BUNSEN gestatten keine stöchiometrische Berechnung, wohl weil diese Niederschläge Gemenge sind; der Niederschlag *b* nähert sich noch am meisten der Formel: $NH^4MgFeCy^3 + Aq$.

a		*b*	
NH^3	9,43	NH^3	10,84
K	4,81	Ca	2,25
Mg	9,91	Mg	8,47
Fe	17,44	Fe	17,30
Cy	55,27	Cy	54,03
HO	3,14	HO	7,11
	100,00		100,00

Einfach-Cyaneisenmagniumkalium. $KMgFeCy^3$ — Eine nicht zu verdünnte Bittersalzlösung gibt mit überschüssigem Blutlaugensalz allmälig diesen Niederschlag. MOSANDER (*Pogg.* 25, 391). — Auch die sehr verdünnte Lösung der Bittererdesalze gibt, besonders schnell in der Wärme, mit Blutlaugensalz einen reichlichen gelbweifsen Niederschlag, der sich fest an die Wandungen hängt, und in Säuren löslich ist. E. MARCHAND (*J. Chim. méd.* 20, 558). — Weifser körniger Niederschlag, nach dem Trocknen wasserfreies lockeres Pulver. Wird beim Waschen an der Luft auf dieselbe Weise zersetzt, wie die entsprechende Calciumverbindung. Löst sich in 15,75 Th. Wasser von 15°, in 238 Th. kochendem; letztere Lösung ist gelb, setzt beim Erkalten nichts ab, und wird an der Luft bald grünlich. MOSANDER? (*Berzelius Lehrb.*)

Einfach-Cyaneisencerium. — Blutlaugensalz gibt mit Ceroxydulsalzen einen weifsen, in Salpetersäure löslichen, nicht weiter untersuchten Niederschlag.

Einfach-Cyaneisenyttrium. — Durch Fällen der salzsauren Yttererde (die essigsaure wird nach BERZELIUS nicht gefällt) durch Blutlaugensalz; der weifse Niederschlag wird nach einiger Zeit perlgrau. ECKEBERG. Er hat dieselbe Zusammensetzung, das Yttererdesalz sei vorherrschend, oder das Blutlaugensalz, nämlich Y^2FeCy^3. Er zersetzt sich nicht beim Trocknen, erhält nur dabei einen Stich ins Meergrüne. Er wird beim Glühen sehr schwer zersetzt. BERLIN. Er wird durch Kalilauge in Yttererde und Blutlaugensalz zersetzt, und löst sich weder in Wasser noch in Essigsäure. ECKEBERG. Er löst sich in Salzsäure. KLAPROTH.

Einfach-Cyaneisenglycium. — Durch Digeriren von Einfach-Cyaneisenblei mit wässriger halb schwefelsaurer Süfserde, Filtriren und Abdampfen erhält man einen durchsichtigen, oft, durch anfangende Zersetzung, bläulich gefärbten, leicht in Wasser löslichen Firnifs. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 15, 240).

Cyaneisenalumium? — *a.* Wässrige Eisenblausäure, mit Alaunerdehydrat gesättigt, bildet eine schwierig, aber, mit weniger Erde verbunden, eine leicht in Wasser lösliche, sich beim Abdampfen gröfstentheils zersetzende Verbindung. BERZELIUS.

b. Einfach-Cyaneisenblei, mit wässriger schwefelsaurer Alaun-

erde digerirt, bildet eine unlösliche Verbindung, über der fast reines Wasser steht. BERZELIUS.

Alaunerdesalze geben mit Blutlaugensalz unter Freiwerden der Blausäure einen aus Alaunerdehydrat und Cyaneisen gemengten grünen, dann sich bläuenden Niederschlag, ITTNER. Die Alaunlösung wird durch Blutlaugensalz nicht getrübt, BERZELIUS; nur in der Hitze, GM.

Cyaneisenthorium. — Blutlaugensalz gibt mit neutralen Thorerdesalzen ein schweres weifses Pulver, in Säuren, nicht in Wasser löslich, durch Kalilauge unter Abscheidung von Thorerde zersetzbar. BERZELIUS (*Pogg.* 16, 406)

Cyaneisentitan. — Blutlaugensalz gibt mit Titanoxydsalzen einen dicken gelbbraunen (bei Gehalt derselben an Eisenoxyd dunkelgrünen) Niederschlag. — Kohlensaures Kali zersetzt ihn, unter Abscheidung des Titanoxyds als eine weifse Masse. HERSCHEL (*Pogg.* 25, 627).

Cyaneisentantal. — Wässriges Blutlaugensalz fällt die in Sauerkleesalz gelöste Tantalsäure gelb. WOLLASTON. Es verwandelt das feste Chlortantal in eine braungelbe, nach dem Waschen und Trocknen dunkelbraune, durch Luft und kochendes Wasser nicht veränderbare Materie. BERZELIUS (*Pogg.* 4, 14). — Diese Verbindung fällt nicht nieder, wenn man die Blutlaugensalzlösung zum zuvor mit Wasser befeuchteten Chlortantal fügt, oder zu wässriger flusssaurer Tantalsäure. BERZELIUS.

Cyaneisenmolybdän. — *a. Molybdänoxydulsalze* geben mit Blutlaugensalz einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Blutlaugensalz, so wie in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe löst. Letztere Lösung lässt das Meiste bei Zusatz von Salmiak fallen, bleibt jedoch schwach purpurfarbig. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 379).

b. Molybdänoxydsalze liefern mit Blutlaugensalz ein dunkelbraunes Pulver, in dessen Ueberschuss nicht löslich. Ammoniak löst das Pulver nach dem Auswaschen, jedoch in zersetzter Gestalt, als Cyaneisenammonium und Molybdänoxyd, welches letztere sich durch Salmiak aus der wässrigen Flüssigkeit fällen lässt. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 349).

c. Mit, in stärkeren Säuren gelöster, *Molybdänsäure* gibt Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag, blasser als der von *a* und *b*; derselbe löst sich in überschüssigem Blutlaugensalz mit dunkelrothbrauner Farbe, und sehr leicht, ohne Färbung, in wässrigem Ammoniak, in Gestalt von Cyaneisenammonium und molybdänsaurem Ammoniak. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 385).

Cyaneisenvanad. — *a. Vanadoxydsalze* geben mit *Blutlaugensalz* einen citronengelben, voluminosen Niederschlag, welcher das Waschwasser beständig gelb färbt, sich beim Trocknen an der Luft erst grünlich, dann grün färbt, und sich nicht merklich in Säuren löst. BERZELIUS.

b. Mit *Anderthalb-Cyaneisenkalium* geben die *Vanadoxydsalze* einen grünen, gallertartigen Niederschlag. BERZELIUS.

c. Aus in stärkeren Säuren gelöster *Vanadsäure* fällt das Blutlaugensalz schöne grüne Flocken, nicht in Säuren löslich. Dieselbe

Verbindung, nur basisch, entsteht beim Aussetzen von *a* an die Luft. BERZELIUS (*Pogg.* 22, 26 u. 39).

Cyaneisenchrom. — *a.* Cr^2FeCy^3? — Blutlaugensalz fällt das Einfach-Chlorchrom gelb. PELIGOT.

b. $3FeCy,Cr^2Cy^3$? — Das Anderthalb-Cyanchromkalium fällt die Eisenoxydulsalze ziegelroth, die Eisenoxydsalze nicht. BÖCKMANN.

Chromoxydsalze werden durch Blutlaugensalz bei keinem Verhältnisse gefällt; wird aber dieses Gemisch mit Salmiak im Wasserbade abgedampft, so bleibt unter Entwicklung von blausaurem Ammoniak eine dunkelgrüne Gallerte, bei deren Auslaugen mit Wasser dunkelgrünes aufgequollenes Anderthalbcyanchrom-Einfachcyaneisen bleibt. Dieses trocknet zu einer fast schwarzen Masse von muschligem Bruche und dunkelgrünem Pulver aus. Es bildet mit Säuren eine grüne Lösung, aus welcher Aether Eisenblausäure abscheidet. (*Berzelius Lehrb.*)

Verbindung dieses Salzes mit Blutlaugensalz: Man fügt zum wässrigen Gemisch von Blutlaugensalz und, etwas überschüssigem, Anderthalb-Chlorchrom Weingeist, und wäscht den hierdurch gebildeten dunkelgelben, halb krystallischen Niederschlag mit Weingeist. Derselbe wird beim Trocknen, durch Verwittern, heller. Wasser zieht daraus Blutlaugensalz nebst wenig Anderthalbcyanchrom-Einfachcyaneisen, und lässt eine an Blutlaugensalz viel ärmere Verbindung ungelöst. (*Berzelius Lehrb.*)

Cyanuraneisen. — *a.* U^2FeCy^3? — Blutlaugensalz gibt mit wässrigem Einfach-Chloruran einen hellbraunen Niederschlag, der sich leicht, unter Zersetzung, in erwärmter Salpetersalzsäure, wenig in Salzsäure oder Salpetersäure löst, und der durch Kalilauge in Blutlaugensalz und Uranoxydul zersetzt wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 12).

b. $2U^2O^2Cy,FeCy$? — Uranoxydsalze geben mit Blutlaugensalz einen dicken (bei nicht überschüssiger Säure flockigen, LECANU) dunkelbraunrothen Niederschlag. Derselbe färbt sich nach WITTSTEIN mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak gelb, und löst sich dann in letzterem. WITTSTEIN. Auch in kohlensaurem Natron löst er sich vollständig. HERSCHEL (*Pogg.* 25, 627).

c. $3U^2O^2Cy,Fe^2Cy^3$? — Anderthalb-Cyaneisenkalium erzeugt mit salzsaurem Uranoxyd einen starken braunrothen Niederschlag. GM., SMEE. Er verhält sich gegen Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, wie *b.* WITTSTEIN.

Cyaneisenmangan. — *a.* Mn^2FeCy^3. — Blutlaugensalz erzeugt mit [überschüssigem] Manganoxydulsalz einen weifsen Niederschlag. (Bei Gegenwart von Kupferoxyd pfirsichblüthroth, von Eisenoxyd bläulich.) Zerfällt mit Kalilauge in Blutlaugensalz und Manganoxydulhydrat. ITTNER. Löst sich in Salzsäure, BERZELIUS; nicht in wässrigem salz- oder salpetersaurem Ammoniak, BRETT. Der Niederschlag hält 3 Proc. Kalium, also etwas von der bald folgenden Doppelverbindung beigemengt. MOSANDER.

b. $3MnCy,Fe^2Cy^3$. — Anderthalb-Cyaneisenkalium fällt die Manganoxydulsalze in reichlichen, feinen, graubraunen (sepiabraunen, SMEE) Flocken. GM. Der Niederschlag wird durch Erhitzen mit Ammoniak heller; kohlensaures Ammoniak wirkt wenig ein, Salmiak gar nicht. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 314).

Anderthalb-Cyanmangankalium fällt die Eisenoxydulsalze lebhaft blau und fällt nicht die Eisenoxydsalze. RAMMELSBERG.

c. Cyaneisenmangankalium. C^6N^3FeMnK. — Man tröpfelt ein Manganoxydulsalz in überschüssiges Blutlaugensalz. Der grauweifse

Niederschlag wird beim Waschen blaugrau, und läuft nach dem Fortwaschen der Salztheile mit dem Wasser zum Theil durchs Filter, als ein trübes, sich beim Stehen nicht klärendes Filtrat. MOSANDER (*Berzelius Lehrb.*)

Cyaneisenarsen? Aus in Salzsäure gelöster arseniger Säure fällt Blutlaugensalz eine weifse, nicht in Wasser lösliche, durch kochende Salpetersäure zersetzbare Materie. ITTNER.

Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium fällen nicht den *Brechweinstein*. Der weifse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in saurem salzsauren *Antimonoxyd* hervorbringt, scheint blofs Algarothpulver zu sein; ITTNER nimmt darin ein *Cyaneisenantimon* an.

Cyaneisenwismuth. — *a.* Der in salpetersaurem Wismuthoxyd durch *Blutlaugensalz* erzeugte Niederschlag ist anfangs gelb (weifs BERZELIUS, gelbweifs WITTSTEIN), wird später hellgrün; er löst sich in Salpetersäure, daraus durch Wasser fällbar. ITTNER. Er wird durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, und in der Wärme auch durch andere Ammoniaksalze rein weifs gefärbt. WITTSTEIN.

b. Anderthalb-Cyaneisenkalium fällt das salpetersaure Wismuthoxyd reichlich hellbraun. GM. Der Niederschlag verhält sich gegen Ammoniak und dessen Salze wie *a.* WITTSTEIN.

Cyaneisenzink. — *a.* Zn^2FeCy^3. — Durch Fällen eines Zinksalzes mit nicht überschüssigem Blutlaugensalz. Man mischt die kochende Lösung von 60 Th. (1 At.) Blutlaugensalz mit 83 Th. (etwas mehr als 2 At.) Zinkvitriol, und wäscht aus. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 71). Bei überschüssigem Blutlaugensalz löst sich ein Theil des Niederschlags auf; die Flüssigkeit und das Waschwasser gehen trüb durchs Filter, und der Niederschlag riecht beim Trocknen stark nach Blausäure, stellt kein so lockeres Pulver dar, und entwickelt mit verdünnten Säuren sogleich Blausäure. SCHINDLER. — Nach MOSANDER ist dem Niederschlag Blutlaugensalz beigemischt; er ist schleimig, geht beim Waschen leicht durchs Filter, und hält nach dem Trocknen 12 At. Wasser. Daher empfiehlt BERZELIUS, die Verbindung mittelst der Eisenblausäure zu bereiten. Dass aber der bei überschüssigem Zinkvitriol erhaltene Niederschlag frei von Blutlaugensalz ist, ergibt sich aus SCHINDLER's Analyse.

Weifses Pulver, nach SCHINDLER fast gar nicht nach Blausäure riechend. Es entwickelt beim Erhitzen etwas über die Hälfte seines Wassers, welches schwach nach Blausäure riecht, hierauf blausaures und kohlensaures Ammoniak, und lässt nach heftigem Glühen Kohleneisen, Kohlenzink und Cyanzink-Zinkoxyd. War die Hitze nicht stark genug, so gibt der Rückstand beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure viel Berlinerblau. — Es löst sich ein wenig in verdünnten stärkeren Säuren, entwickelt aber erst beim Kochen damit langsam Blausäure, unter Fällung von Berlinerblau (falls nicht Salpetersäure angewendet wurde). SCHINDLER. — Es löst sich nicht in wässrigem Ammoniak und Ammoniaksalzen. WITTSTEIN, BRETT.

			SCHINDLER
2 Zn	64,4	32,63	32,6
Fe	28	14,18	13,6
3 Cy	78	39,51	
3 HO	27	13,68	
Zn^2FeCy^3+3Aq	197,4	100,00	

b. Anderthalb-Cyaneisenzink. $3ZnCy,Fe^2Cy^3$. — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt mit Zinkvitriol einen bräunlich pomeranzengel-

ben Niederschlag, GM., der sich leicht in Ammoniak und Ammoniaksalzen löst, WITTSTEIN.

c. Cyaneisenzink mit Ammoniak. — Ein verdünntes Zinksalz, im richtigen Verhältnisse mit Ammoniak übersättigt, gibt mit Blutlaugensalz nach einigen Augenblicken einen weifsen krystallischen Niederschlag. Bei zu wenig Ammoniak mischt sich demselben reines Cyanzinkeisen bei, und bei zu viel Ammoniak fällt nichts nieder. — Der Niederschlag ist nach dem Trocknen weifs und leicht zerreiblich, hält eine Hitze von 100° ohne Zersetzung aus, und entwickelt bei stärkerem Erhitzen Wasser und blausaures Ammoniak. Er hält 11,50 Proc. Ammoniak, 32,27 Zink und 13,15 Eisen, und ist also wohl $2(Zn^2FeCy^3) + 3NH^3 + 2Aq$. BUNSEN (*Pogg.* 34, 136). vgl. MONTHIERS (*N. J. Pharm.* 11, 253).

Cyaneisenkadmium. — *a.* CdCy,FeCy? — Wässriges Cyankadmiumkalium gibt mit Eisenvitriol einen gelben, sich an der Luft grün färbenden Niederschlag, nicht im überschüssigen Cyankadmiumkalium löslich. RAMMELSBERG. — Mit schwefelsaurem Eisenoxyd zersetzt sich das Cyankadmiumkalium unter Entwicklung von Blausäure und Fällung von Eisenoxyd. RAMMELSBERG.

b. Cd^2FeCy^3? — Der weifse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd erzeugt, löst sich in Ammoniak; aber nur unvollständig in, selbst erhitzten Ammoniaksalzen, WITTSTEIN; er löst sich nicht in salzsaurem oder salpetersaurem Ammoniak, BRETT.

c. $3CdCy,Fe^2Cy^3$? — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt mit den Kadmiumsalzen einen gelben (blassgelben SMEE) Niederschlag, leicht in Ammoniak und Ammoniaksalzen löslich. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 314)

Cyaneisenzinn. — *a.* Sn^2FeCy^3? — Einfach-Chlorzinn gibt mit Blutlaugensalz einen weifsen Niederschlag, der an der Luft allmälig gelb wird, und sich weder in Wasser, noch in Säuren löst. ITTNER. Er löst sich nicht in salzsaurem oder salpetersaurem Ammoniak, BRETT; er löst sich nur unvollständig in Ammoniak und dessen Salzen. WITTSTEIN.

b. $SnFeCy^3$? — Zweifach-Chlorzinn erzeugt mit Blutlaugensalz einen bräunlichgelben (weifsen GM.) Niederschlag, welcher mit Kali Blutlaugensalz bildet, und sich weder in Wasser noch in Säuren löst. ITTNER. Der dicke gallertartige Niederschlag löst sich weder in Ammoniak, noch in dessen Salzen. WITTSTEIN.

c. $3SnCy,Fe^2Cy^3$? — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt mit Einfach-Chlorzinn ein weifses gallertartiges Magma, GM. In Ammoniak, nicht in dessen Salzen, unvollständig löslich. WITTSTEIN. — Das Zweifach-Chlorzinn wird durch Anderthalb-Cyaneisenkalium nicht gefällt. GM.

Einfach-Cyaneisenblei. Pb^2FeCy^3. — Durch Fällen des salpetersauren Bleioxyds mit Blutlaugensalz erhält man einen weifsen Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen $= Pb^2FeCy^3 + 3Aq$ ist. BERZELIUS. Der Niederschlag, auch noch so lange gewaschen, hält noch 6 bis 9 Proc. Blutlaugensalz, von welchem er neuen Mengen von Waschwasser immer wieder etwas mittheilt. GAY-LUSSAC. — Selbst der

durch überschüssiges Blutlaugensalz erhaltene Niederschlag hält kein Blutlaugensalz, und lässt sich durch Waschen mit Leichtigkeit ganz frei von Kalium erhalten. BERZELIUS. — Die Verbindung verliert bei gelindem Erhitzen alles Wasser. Bei abgehaltener Luft geglüht, entwickelt sie nichts als Stickgas, und lässt ein bei geringer Erwärmung an der Luft wie Zunder verbrennendes Gemisch von Doppelt-Kohlenstoffeisen und von Doppelt-Kohlenstoffblei, welches, bei abgehaltener Luft stärker erhitzt, ein sehr lebhaftes Erglimmen zeigt; tritt dieses noch vor gänzlicher Zersetzung des Cyans ein, so entwickelt sich der Rest des Stickgases mit großer Heftigkeit. Das nicht entwässerte Salz sogleich stark erhitzt, entwickelt außer Wasser zugleich Kohlensäure und blausaures Ammoniak, während Blei und Eisen mit weniger Kohle verbunden zurückbleiben, als beim Erhitzen des trocknen Salzes. BERZELIUS. — Das nicht getrocknete Salz liefert bei der trocknen Destillation zuerst Stickgas, Cyangas und blausaures Ammoniak, zeigt dann, einige Zeit geglüht, plötzlich ein, von lebhafter Stickgasentwicklung begleitetes Erglimmen; der Rückstand, in der Retorte abgekühlt, zeigt sich wenige Grade über Mittelwärme an der Luft pyrophorisch; auch gibt er an feuchter Luft, oder in der Glühhitze dem Wasserdampf ausgesetzt, viel Ammoniak. Die nach dem Verbrennen bleibende gelbbraune, sehr leicht vor dem Löthrohre schmelzende Masse ist eine Verbindung von 4 At. Bleioxyd mit 1 At. Eisenoxyd. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 46, 80). — Der nach dem Glühen des Salzes bei abgehaltener Luft erhaltene Rückstand ist eine Verbindung von Paracyan mit Blei und Eisen; bringt man ihn noch glühend an die Luft, so reducirt sich, besonders wenn man stark darauf bläst, das Blei auf der ganzen Oberfläche in vielen feinen regenbogenfarbig angelaufenen Tropfen. THAULOW (*J. pr. Chem.* 31, 232). — In Hydrothiongas erhitzt, zerfällt das Einfach-Cyaneisenblei in Schwefelblei, Schwefeleisen und Blausäure. BERZELIUS. $Pb^2FeCy^3 + 3HS = 2PbS + FeS + 3HCy$. — In Vitriolöl verwandelt sich das Cyaneisenblei in ein weißes Pulver, welches sich nur wenig in überschüssigem Vitriolöl löst, daraus durch Wasser fällbar. BERZELIUS. — Wässriges Hydrothion und verdünnte Schwefelsäure machen aus dem Salze Eisenblausäure frei, unter Bildung von Schwefelblei oder schwefelsaurem Bleioxyd. — Das Salz wird durch Digestion mit Wasser und kohlensaurem Baryt oder Strontian nicht zersetzt. BETTE. — Es löst sich nicht in Wasser. — Es löst sich theilweise in heißem Ammoniak, völlig in heißem salzsauren oder bernsteinsauren Ammoniak, nicht in den übrigen Ammoniaksalzen. WITTSTEIN.

Entwässert			BERZELIUS	Gewässert		
2 Pb	208	66,24	65,91	2 PbO	224	65,69
Fe	28	8,92	8,81	FeO	36	10,56
3 Cy	78	24,84	23,89	3 HCy	81	23,75
Pb^2FeCy^3	314	100,00	98,61		341	100,00

Anderthalb-Cyaneisenblei. $C^6N^3Pb^3,C^6N^3Fe^2 = 3PbCy,Fe^2Cy^3$. Aus einem wässrigen Gemisch von Anderthalb-Cyaneisenkalium und salpetersaurem Bleioxyd schießen dunkelbraunrothe durchscheinende, hahnenkammförmig vereinigte Krystalle an, ein wenig in Wasser, besonders in warmem löslich. Die wässrige Lösung setzt beim Kochen ein blauweißes Pulver ab. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung in schwefelsaures Bleioxyd und Anderthalb-Cyaneisenblausäure. GM.

Einfach-Cyankobalt. — 1. Blausäure treibt aus kohlensaurem Kobaltoxydul die Säure aus. SCHEELE. — 2. Sie fällt aus essigsaurem Kobaltoxydul alles Kobalt als Einfach-Cyankobalt. WÖHLER. Die Lösungen des Oxyduls in stärkeren Säuren werden nicht gefällt. — 3. Wässriges Cyankalium fällt die Kobaltoxydulsalze. — Blass zimmtbrauner oder dunkel fleischrother Niederschlag. — Die Verbindung verliert ihr Wasser noch nicht bei 100°; bei abgehaltener Luft auf 280° erhitzt, verliert sie 32,28 Procent (3 At.) Wasser und erscheint jetzt lebhaft blau. An der Luft erhitzt, entzündet sie sich schon bei 250°, und verglimmt lebhaft zu einer schwarzen porosen Masse. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 115). — Sie löst sich leicht, mit gelber Farbe, in Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak und bernsteinsaurem Ammoniak, aber erst in der Wärme völlig in schwefel-, salz- oder salpeter-saurem Ammoniak. WITTSTEIN. Sie löst sich völlig in kaltem wässrigen Cyankalium. HAIDLEN u. FRESENIUS. — Nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich.

Sechsfünftel-Cyankobalt? $C^6N^3Co^3,C^6N^3Co^2 = 3CoCy,Co^2Cy^3$. Anderthalb-Cyankobaltkalium fällt die Kobaltoxydulsalze schön rosenroth. GM.

Anderthalb-Cyankobalt. — Blofs in Verbindung mit andern Cyanmetallen bekannt.

Anderthalb-Cyankobaltblausäure. $C^6N^3H^3,C^6N^3Co^2{=}3HCy,Co^2Cy^3$. Man zersetzt in Wasser vertheiltes Anderthalb-Cyankobaltblei durch Hydrothion, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — Farblose faserige Krystalle, von stark saurem Geschmack. Sie verlieren beim Erhitzen Wasser, dann Blausäure, und lassen einen blauen Rückstand, der beim Glühen an der Luft zu Kobaltoxydoxydul verglimmt. Sie zerfliefsen an der Luft; ihre wässrige Lösung lässt sich ohne Zersetzung erhitzen; sie zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. ZWENGER (*Liebig Chim. org.* 1, 172).

Einfach-Cyankobaltkalium. Findet sich wahrscheinlich in der Lösung des Einfach-Cyankobalts in kaltem wässrigen Cyankalium, sofern sich nach HAIDLEN u. FRESENIUS erst beim Erhitzen der Lösung Wasserstoffgas entwickelt.

Anderthalb-Cyankobaltkalium. $C^6N^3K^3,C^6N^3Co^2 = 3KCy,Co^2Cy^3$. Bildet sich beim Behandeln von Einfach-Cyankobalt mit wässrigem Cyankalium, oder von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Kali und Blausäure, und zwar unter Entwicklung von Wasserstoffgas. GM. $3KO + 2CoO + 6HCy = 3KCy,Co^2Cy^3 + 5HO + H$. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Wasserstoffgasentwicklung sehr langsam vor sich. Frisch gefälltes Schwefelkobalt löst sich in heifsem wässrigen Cyankalium mit braungelber Farbe unter Bildung von Cyankobaltkalium und Schwefelkalium. HAIDLEN u. FRESENIUS. — Man löst überschüssiges Einfach-Cyankobalt oder kohlensaures Kobaltoxydul unter öfterem Schütteln in warmem wässrigen Kali, welchem man Blausäure in dem Verhältniss zufügt, dass die Flüssigkeit weder Curcuma röthet, noch nach Blausäure riecht, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. GM.

Blassgelbe durchsichtige Krystalle, isomorph mit Anderthalb-Cyaneisenkalium. Neutral. GM.

	Krystallisirt		Gm.
3 K	117,6	35,36	35,23
2 Co	59	17,74	17,19
6 Cy	156	46,90	
$3KCy,Co^2Cy^3$	332,6	100,00	

Verknistert beim Erhitzen und schmilzt dann zu einer dunkel-olivengrünen, durchscheinenden Flüssigkeit, welche langsam Blasen wirft. Kaltes Vitriolöl bildet mit dem Pulver eine weifse, breiige Masse (schwefelsaures Anderthalb-Cyankobaltkalium?), entwickelt erst weit über 100° unter Aufblähen schwefligsaures Gas und Cyangas, wobei die weifse Masse zuerst blau, dann violett, dann roth wird, und lässt endlich beim Glühen, wodurch die überschüssige Säure verjagt wird, schwefelsaures Kobaltoxydul und Kali als eine blaue, durchsichtige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten violett und trüb erscheint, und ein weifses Salz (überschüssiges schwefelsaures Kali) beigemengt enthält. Wird nicht merklich durch Auflösen in Salz- oder Salpeter-Säure und Abdampfen dieser Lösungen zersetzt. Löst sich leicht in Wasser zu einer fast farblosen Flüssigkeit, in welcher eine Verbindung von anderthalb-blausaurem Kobaltoxydul mit blausaurem Kali angenommen werden kann. Vitriolöl fällt aus der Lösung das unveränderte Salz als ein weifses Pulver. Die Lösung fällt nicht die Salze des Titanoxyds, Chromoxyds, Uranoxyds und Eisenoxyds. Gm. Auch durch Alkalien wird die Lösung nicht zersetzt.

Anderthalb-Cyanchromkobalt. Kobaltoxydulsalze werden durch Anderthalb-Cyanchromkalium blau gefällt. (*Berzelius Lehrb.*)

Anderthalb-Cyankobaltmangan und *Anderthalb-Cyankobaltzink.* — Die Manganoxydulsalze und die Zinkoxydsalze werden durch Anderthalb-Cyankobaltkalium reichlich weifs gefällt. Gm.

Anderthalb-Cyankobaltkadmium. — Anderthalb-Cyankobaltkalium gibt mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd einen erst braunen, dann weifs werdenden Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Cyankobaltkaliums, so wie in Säuren löst. Rammelsberg.

Anderthalb-Cyankobaltzinn. — Das Einfach-Chlorzinn wird durch das Anderthalb-Cyankobaltkalium weifs gefällt. Gm. — Zweifach-Chlorzinn wird nur unbedeutend getrübt.

Einfach-Cyaneisenkobalt. $C^6N^3FeCo^2 = Co^2FeCy^3$. — Blutlaugensalz gibt mit Kobaltoxydulsalzen einen gewässerten blass gelbgrünen Niederschlag, welcher auch bei abgehaltener Luft nach und nach röthlich grau, und bei behutsamem Erhitzen unter Verlust des meisten Wassers dunkelgrün wird. Hierauf färbt er sich bei 360° hellgrün unter Entwicklung von Wasser und etwas blausaurem Ammoniak. Bei noch stärkerem Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen entwickelt die Verbindung Stickgas, und lässt ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoffeisen und Kohlenstoffkobalt, welches bei stärkerer Hitze ein Erglimmen zeigt. Die Verbindung löst sich leicht in Vitriolöl zu einer rothen Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden unter theilweiser Entfärbung schwefelsaures Einfach-Cyaneisenkobalt als rosenrothes Krystallpulver absetzt. Dieses wird durch Wasser, welches die Schwefelsäure entzieht, zuerst zu grünem trocknen,

dann zu röthlich grauem gewässerten Einfach-Cyaneisenkobalt. Letzteres fällt auch bei der Verdünnung der mit Vitriolöl erhaltenen Lösung durch Wasser nieder. BERZELIUS (*Schw.* 30, 50 u. 59). — Der Niederschlag färbt sich unter theilweiser Lösung in wässrigem ätzenden Ammoniak gelbgrün und in kohlensaurem violett, WITTSTEIN; er löst sich nicht in Salmiaklösung, BRETT.

Anderthalb-Cyaneisenkobalt. $C^6N^3Co^3,C^6N^3Fe^2 = 3CoCy,Fe^2Cy^3$. Einfach-Chlorkobalt wird durch Anderthalb-Cyaneisenkalium in dunkelrothen dicken Flocken gefällt. GM. — Der Niederschlag färbt sich in wässrigem Ammoniak, ohne sich zu lösen, rostbraun. WITTSTEIN.

Anderthalb-Cyankobalteisen. $C^6N^3Fe^3,C^6N^3Co^2 = 3FeCy,Co^2Cy^3$. Wässriges Anderthalb-Cyankobaltkalium gibt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen reichlichen weifsen Niederschlag. GM. — Es fällt nicht das Anderthalb-Chloreisen.

Einfach-Cyannickel. NiCy. — 1. Blausäure fällt mit blass apfelgrüner Farbe vollständig das essigsaure Nickeloxydul, theilweise das neutrale schwefelsaure oder salpetersaure. WÖHLER. Sie fällt nicht das schwefelsaure Nickeloxydulkali, aufser bei Zusatz von essigsaurem Natron, doch löst sich das hier entstehende feine weifse Pulver in überschüssiger Blausäure. GM. — 2. Wässriges Cyankalium gibt mit Nickeloxydulsalzen denselben Niederschlag, und löst ihn, im Ueberschusse angewendet, wieder auf. WÖHLER.

Der nach 1) oder 2) erhaltene wasserhaltende, blass apfelgrüne, dicke Niederschlag wird, nach dem Waschen getrocknet, lauchgrün, hart und von muschligem, glänzenden Bruche. — Der durch Blausäure und essigsaures Nickeloxydul erhaltene Niederschlag verliert noch nicht bei 100°, sondern erst zwischen 180 und 200° sein Wasser, welches 19,025 Proc. ($1\frac{1}{2}$ At.) beträgt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 115). — Das wasserfreie Cyannickel ist hellbraun, BERZELIUS, gelbbraun, RAMMELSBERG. Es entwickelt bei stärkerem Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen, unter plötzlichem sehr lebhaften Erglimmen, Stickgas und Cyangas, und lässt ein magnetisches Gemenge von Nickel und Kohlenstoffnickel. WÖHLER. — Das Cyannickel löst sich in wässrigen Cyan-Alkalimetallen mit gelber Farbe, unter Bildung von Cyansalzen, welche auf 1 At. Cyannickel 1 At. Cyan-Alkalimetall halten, und in gelöstem Zustande auch als Verbindungen von blausaurem Nickeloxydul mit blausaurem Alkali betrachtet werden können. Sie sind gelb und in Wasser löslich. Stärkere Säuren (nicht Essigsäure) fällen daraus, unter Entwicklung von Blausäure und Bildung eines Alkalisalzes, gewässertes Cyannickel. Chlornickel fällt daraus gewässertes Cyannickel, während ein Chlor-Alkalimetall gelöst bleibt. WÖHLER.

Das gewässerte Cyannickel löst sich schnell in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak mit gelbgrüner Farbe (unter Bildung von Cyannickelammonium und Nickeloxydul-Ammoniak); auch löst es sich in warmem schwefelsauren oder bernsteinsauren Ammoniak, und unvollständig in salzsaurem oder salpetersaurem. WITTSTEIN.

Cyannickelammonium oder *blausaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Die gelbe Lösung des Cyannickels in wässrigem blausauren Ammoniak zerfällt, selbst bei freiwilligem Verdunsten, zum Theil in entweichendes blausaures Ammoniak und in niederfallendes gewäs-

sertes Cyanmetall; doch bleibt auch etwas unzersetztes Cyannickelammonium in gelben Nadeln, die beim Erhitzen zuerst Wasser, dann blausaures Ammoniak entwickeln und braunes Cyannickel lassen, welches dann bei weiterem Erhitzen verglimmt. WÖHLER.

Cyannickelkalium. KCy,NiCy. — Auch frisch gefälltes Schwefelnickel löst sich in warmem wässrigen Cyankalium unter Bildung von dieser Verbindung und von Schwefelkalium. HAIDL. u. FRESEN. — Man sättigt wässriges Cyankalium durch öfteres Schütteln mit überschüssigem gewässerten Cyannickel, dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab, und befreit die Krystalle durch längeres Erhitzen auf 100° vom Krystallwasser. — Blassgelb, undurchsichtig. — Schmilzt noch vor dem Glühen, und zersetzt sich beim Rothglühen langsam, unter Entwicklung von Stickgas und Cyangas, in ein Gemenge von gekohltem Nickel und Cyankalium. WÖHLER. — Aus der wässrigen Lösung fällt verdünnte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure das Cyannickel, WÖHLER, welches sie erst beim Erwärmen zersetzen. GM.

Mit Wasser bildet das Salz honiggelbe, durchsichtige, schief rhombische Säulen, an den stumpfen Ecken und den scharfen Seitenkanten abgestumpft. WÖHLER. — Es gibt pomeranzengelbe wasserärmere Krystalle, die bei 200° blofs 3,17 Proc. ($^1/_2$ At.), und braungelbe wasserreichere, welche 6,61 Proc. (1 At.) Wasser verlieren. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 114). — Auch nach BALARD (*Compt. rend.* 19, 909) halten die Krystalle 1 At. Wasser.

Bei 200° getrocknet			RAMMELSBERG
K	39,2	32,48	32,82
Ni	29,5	24,44	24,79
2 Cy	52	43,08	
$KNiCy^2$	120,7	100,00	

Cyannickelnatrium. NaCy,NiCy. — Schiefst in Verbindung mit Wasser in gelben langen 6seitigen Säulen an, welche bei längerem Erhitzen auf 100° ihr Wasser verlieren. Der gelbweifse undurchsichtige Rückstand schmilzt bei stärkerer Hitze, und zersetzt sich wie die Kaliumverbindung, nur viel leichter. WÖHLER. — Die Krystalle verlieren ihr Wasser, welches 20,73 Proc. (3 At.) beträgt, unter 150°, und der Rückstand hält 1 At. Cyankalium auf 1 At. Cyannickel. RAMMELSBERG.

Cyannickelbaryum. — Die gelben durchsichtigen Krystalle verlieren beim Erhitzen 20 Proc. (3 At.) Wasser. (*Berzelius Lehrb.*)

Cyannickelcalcium. CaCy,NiCy. — Die wasserhaltenden dunkelgelben Krystalle werden beim Erhitzen fahlgelb, von talkartigem Ansehen, und zersetzen sich dann, ohne Schmelzung, wie die Kaliumverbindung. Die wässrige Lösung wird durch kohlensaure und oxalsaure Alkalien gefällt. WÖHLER.

Cyankadmiumnickel. — Das Cyankadmiumkalium fällt schwefelsaures Kadmiumoxyd weifs; der Niederschlag löst sich in der überschüssigen Kaliumverbindung, so wie in Säuren. RAMMELSBERG.

Cyannickelblei. — Wässriges Cyannickelkalium gibt mit Bleizucker erst nach einigen Tagen ein gelbliches Krystallpulver. WÖHLER. — Weifse Flocken, in Salpetersäure löslich. F. u. E. RODGERS.

Cyannickeleisen. FeCy,NiCy. — Wässriges Cyannickelkalium

gibt mit Eisenoxydulsalzen einen weifsen Niederschlag, Wöhler, der bei längerem Stehen blassblau wird. F. u. E. Rodgers.

Einfach-Cyaneisennickel. $C^6N^3FeNi^2 = Ni^2FeCy^3$. — Nickeloxydulsalze liefern mit Blutlaugensalz dicke blassapfelgrüne Flocken. Sie lösen sich in wässrigem Ammoniak mit schmutzigrother (blassrother, Wittstein) Farbe, und die Lösung setzt nach einiger Zeit eben so gefärbte seidenglänzende Blätter ab. Tupputi. — Die wässrigen Ammoniaksalze wirken nicht lösend. Wittstein.

Anderthalb-Cyaneisennickel. $C^6N^3Ni^3,C^6N^3Fe^2 = 3NiCy,Fe^2Cy^3$. Die Nickelsalze geben mit Anderthalb-Cyaneisenkalium einen dicken braungelben Gm., rothbraunen Smee, rothbraunen, sich bei längerem Stehen mehr röthenden, F. u. E. Rodgers, Niederschlag. Hiermit kommt vielleicht der rothgelbe Niederschlag überein, welchen Cyannickelkalium mit Eisenoxydsalzen erzeugt.

Einfach-Cyannickelkobalt. CoCy,NiCy. — Cyannickelkalium fällt die Kobaltoxydulsalze blassroth.

Anderthalb-Cyankobaltnickel. $C^6N^3Ni^3,C^6N^3Co^2 = 3NiCy,Co^2Cy^3$. Anderthalb-Cyankobaltkalium gibt mit schwefelsaurem Nickeloxydulkali feine hell lasurblaue (hellgrüne F. u. E. Rodgers) Flocken. Gm. Der Niederschlag wird von kochender Salzsäure nicht angegriffen. Liebig (*Ann. Pharm.* 41, 291).

Halb-Cyankupfer. Cu^2Cy. — 1. Kupferoxydulhydrat, aus der Lösung des Halb-Chlorkupfers in Salzsäure durch Kali gefällt, und gewaschen, verwandelt sich beim Uebergiefsen mit wässriger Blausäure unter Wärmeentwicklung in weifses Halb-Cyankupfer. Berzelius, Rammelsberg. — 2. Blausäure oder Cyankalium gibt mit der Lösung des Halb-Chlorkupfers in Salzsäure einen weifsen käsigen Niederschlag. Proust. — 3. Denselben Niederschlag gibt mit schwefliger Säure versetztes Einfach-Chlorkupfer beim Vermischen mit Blausäure. Berzelius. — 4. Das Einfach-Cyankupfer geht beim Erhitzen unter einer wässrigen Flüssigkeit in Halb-Cyankupfer über. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 9, 120).

Das so erhaltene, bei 100° getrocknete, weifse Pulver schmilzt beim Erhitzen unter starkem Wasserverlust zu einer hellbraunrothen aufgeblähten Masse. Gm. — Die Verbindung entwickelt mit Salpetersäure Stickoxydgas. Sie löst sich ohne Farbe in wässrigem Ammoniak, mit gelber in concentrirter Salzsäure, daraus durch Kali fällbar. Vauquelin. Auch Wasser fällt aus der salzsauren Lösung wieder Halb-Cyankupfer. Gm. — Löst sich nicht in warmer verdünnter Schwefelsäure. — Löst sich auch in kohlensaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, und, beim Erwärmen, auch in schwefel-, salz- oder salpeter-saurem Ammoniak. Wittstein.

Das Halb-Cyankupfer bildet mit den Cyanmetallen der Alkalien farblose Salze, aus welchen Säuren unter Blausäureentwicklung das Halb-Cyankupfer in dicken weifsen Flocken fällen.

Zweidrittel-Cyankupfer. $Cu^2Cy,CuCy$. — Blofs im gewässerten Zustande bekannt. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 9, 120) und Pagenstecher (*N. Tr.* 3, 1, 451), welche diese Verbindung früher untersuchten, scheinen dieselbe für Einfach-Cyankupfer gehalten zu haben; Wöhler (*Pogg.*

1, 236) fand, dass bei ihrer Bildung Cyangas frei wird, und RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 121) bestätigte die Annahme (*Handb.* Aufl. 3, 1, 1264), dass sie ein Gemisch aus Halb- und Einfach-Cyankupfer sei. — 1. Kupferoxydhydrat, mit wässriger Blausäure übergossen, verwandelt sich in kleine gelbgrüne Krystallkörner. VAUQUELIN. — 2. Blausäure fällt aus schwefelsaurem Kupferoxyd langsam durchsichtige hellgrüne Krystalle. PAGENSTECHER. — 3. Das beim kalten Fällen der Kupferoxydsalze durch Cyankalium erhaltene braungelbe gewässerte Einfach-Cyankupfer geht allmälig unter Cyangasentwicklung in das zeisiggrüne gewässerte Zweidrittel-Cyankupfer über. WÖHLER, GM. — 4. Das Halb-Cyankupferkalium, KCy,Cu^2Cy, gibt mit Kupferoxydsalzen denselben Niederschlag. RAMMELSBERG. — Die Verbindung ist bei Mittelwärme zu waschen und zu trocknen.

Zeisiggrüne Krystallkörner oder durchsichtige, stark glänzende Säulen.

Die Verbindung verliert bei 100° Cyan und Wasser, und wird unter Beibehaltung ihrer Krystallform zu weifsem Halb-Cyankupfer. RAMMELSBERG. Unter Wasser auf 100° erhitzt, wird sie unter Cyanverlust isabellgelb, WÖHLER, weifs, GM. — Salpetersäure löst die Verbindung unter Blausäureentwicklung zu salpetersaurem Kupferoxyd. RAMMELSBERG. — Salzsäure entwickelt Blausäure, PAGENSTECHER, RAMMELSBERG, GM., und löst in der Wärme den entfärbten Rückstand zu einem Gemisch von Halb- und Einfach-Chlorkupfer. RAMMELSBERG. Die concentrirte Salzsäure löst das Zweidrittel-Cyankupfer auch in der Kälte, mit brauner Farbe, und gibt dann mit Wasser einen weifsen Niederschlag. GM. — Wässriges Kali verwandelt sich damit, unter Ausscheidung von Kupferoxydhydrat, in Halb-Cyankupferkalium. GM. $CuCy,Cu^2Cy + KO = KCy,Cu^2Cy + CuO$. — Beim Schütteln der Verbindung mit Kali erhält man ein blaues Filtrat, welches sich beim Kochen unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd entfärbt. RAMMELSBERG. — Wässriges Ammoniak löst die Verbindung mit blauer Farbe, unter Ausscheidung eines blauen Rückstandes. RAMMELSBERG. — Wässriges ätzendes (wie schon SCHEELE angab) und kohlensaures Ammoniak lösen die Verbindung schon bei Mittelwärme völlig, die übrigen Ammoniaksalze erst beim Erhitzen. WITTSTEIN. — In wässrigem Cyankalium färbt sie sich anfangs gelb, weil dieses vorzugsweise Halb-Cyankupfer auszieht, und Einfach-Cyankupfer zurücklässt; hierauf löst sich auch dieses im Cyankalium als Halb-Cyankupfer, unter Freiwerden von Cyan. GM. — In wässrigem Kupfervitriol löst sich die Verbindung mit grüner Farbe. SCHEELE. Ich bemerkte weder Lösung noch grüne Färbung.

			Oder			RAMMELSB.
3 Cu	96	49,74	3 Cu^2Cy	270	69,95	70,46
2 Cy	52	26,94	Cy	26	6,73	6,17
5 HO	45	23,32	10 HO	90	23,32	23,37
$Cu^2Cy,CuCy + 5Aq$	193	100,00		386	100,00	100,00

Einfach-Cyankupfer. CuCy. — Nur im gewässerten Zustande bekannt. — 1. Kohlensaures Kupferoxyd bildet mit wässriger Blausäure unter Austreibung von Kohlensäure braungelbes Einfachcyankupfer. SCHEELE. — 2. Blausäure fällt aus essigsaurem Kupferoxyd die Verbindung sogleich. PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 451). — 3. Nicht überschüssiges wässriges Cyankalium fällt aus Kupferoxydsalzen in

der Kälte braungelbes Einfach-Cyankupfer. SCHEELE. Dieser braungelbe Niederschlag von gewässertem Einfach-Cyankupfer zersetzt sich bei Mittelwärme von selbst in Cyangas und gewässertes Zweidrittel-Cyankupfer, und geht beim Erwärmen des Gemisches unter reichlicher Cyanentwicklung in weifses Halb-Cyankupfer über. — Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit ist wenig von den Verhältnissen des Einfach-Cyankupfers bekannt.

Halb-Cyankupferammonium. NH^4Cy,Cu^2Cy. *Cuprocyanure d'ammonium.* — Existirt nach MONTHIERS (*N. J. Pharm.* 11, 257), der nichts Weiteres darüber anführt.

Cuprocyanure de cuivre ammoniacal. $NH^4CuCy,2Cu^2Cy,HO$. — Schwefelsaures Kupferoxyd gibt mit Halb-Cyankupferammonium einen gelben, sich unter Cyanentwicklung grün färbenden Niederschlag, welcher gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. $2(NH^4Cy,Cu^2Cy)+CuO,SO^3+HO = NH^4Cu^5Cy^3,HO+NH^4O,SO^3+Cy$. — Der Niederschlag wird durch Säuren zersetzt, und entwickelt mit fixen Alkalien Ammoniak. MONTHIERS.

			MONTHIERS
6 C	36	13,58	13,9
4 N	56	21,13	21,8
5 Cu	160	60,38	59,5
5 H	5	1,89	1,7
O	8	3,02	3,1
	265	100,00	100,0

Halb-Cyankupferkalium A. KCy,Cu^2Cy. *Cuprocyanure de potassium.* — Von ITTNER (*Beiträge*) entdeckt, von GM. (*Handb.* Aufl. 3, 1, 1268) und RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 124) weiter untersucht. vgl. auch: BALARD (*Compt. rend.* 19, 909), der jedoch nichts Neues bringt. Wegen CENEDELLA's besonderem Cyankupferkalium s. (*Berzelius Jahresber.* 15, 176). — Gefälltes Schwefelkupfer löst sich in wässrigem Cyankalium zu Cyankupferkalium und Schwefelkalium. HAIDLEN u. FRESENIUS. — 1. Man löst Kupferoxydhydrat oder Zweidrittel-Cyankupfer in wässrigem Cyankalium und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. ITTNER. Wegen dieser Darstellungsweise hielt ITTNER die Krystalle für blausaures Kupferoxyd-Kali (Einfach-Cyankupferkalium); aber beim Auflösen von Kupferoxyd oder Einfach-Cyankupfer in Cyankalium wird Cyan frei, so dass Salzsäure aus der Lösung weifses Halb-Cyankupfer fällt. GM. — MONTHIERS übergiefst das Kupferoxydhydrat mit überschüssigem Kali, und fügt so lange Blausäure hinzu, bis das Hydrat sich gelöst, und die Flüssigkeit sich ganz entfärbt hat. Er lässt hierbei, um ein ganz weifses Salz zu erhalten, keine Wärme einwirken. — 2. Man fällt aus der Lösung von Halb-Chlorkupfer in Salzsäure mittelst Cyankaliums Halb-Cyankupfer, und fügt zu diesem abwechslungsweise Kali, bis die Flüssigkeit Curcuma röthet, dann Blausäure, bis ihr Geruch nicht mehr verschwindet u. s. w., löst das bleibende weifse Pulver durch Zusatz von vielem Wasser und Kochen, dampft ab und erkältet. Zuerst krystallisirt das Salz A, hierauf das leichter lösliche Salz B. GM. — 3. Auch kann man wässriges essigsaures Kupferoxyd mit Cyankalium versetzen, bis der anfangs gebildete Niederschlag sich wieder gelöst hat. Die unter Cyanentwicklung gebildete Lösung wird anfangs purpurroth, hierauf bei weiterem Zusatz von Cyankalium und Erwärmen gelb. RAMMELSBERG. — Die Lösung sei nach 1, 2 oder 3 bereitet, so liefert sie beim Abdampfen und Erkälten zuerst eine kleinere Menge des krystallisirten Salzes A, hierauf, bei weiterem Abdampfen und Erkälten der Mutterlauge, eine gröfsere Menge der Krystalle B. RAMMELSBERG.

Auch F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* 4, 96) erhielten öfters eine purpurrothe Lösung, welche aber bald gelb und beim Erhitzen ganz farblos wurde, und welche im noch rothen Zustande mit Weinstein einen hellrothen, nach der Entfärbung einen weifsen Niederschlag gab. — Diese purpurrothe Lösung erhielt auch ich (Aufl. 3, 1, 1268) öfters beim Zusammenbringen von Zweidrittel-Cyankupfer mit Kali und, durch freiwillige Zersetzung, bräunlich gefärbter Blausäure; sie verlor ihre Purpurfarbe durch überschüssiges Kali und erhielt sie durch wenig Salzsäure wieder; beim freiwilligen Verdunsten lieferte sie Krystalle des Salzes B, mit einem braunen Pulver (Paracyan?) verunreinigt.

Durchsichtige Säulen, Nadeln und Blättchen, nach ITTNER und GM. blassgelb, nach RAMMELSBERG, nach welchem die Färbung zufällig ist, so wie nach MEILLET (*N. J. Pharm.* 3, 443) und MONTHIERS (*N. J. Pharm.* 11, 255) farblos. Von bitterem Metallgeschmack. ITTNER.

Die Krystalle werden beim Erhitzen unter Verlust von wenig [wohl blofs hygroskopischem] Wasser weifs und undurchsichtig, schmelzen dann zu einer, bei durchfallendem Lichte blassblauen, durchsichtigen Flüssigkeit, in welcher feine braunrothe Theilchen schweben, die ihr bei auffallendem Lichte eine braunrothe Farbe ertheilen; eine weitere Zersetzung tritt bei mäfsigem Glühen nicht ein. GM. Diese braunrothen Theilchen, die sich aus der anfangs farblosen Flüssigkeit ausscheiden, sind höchst fein vertheiltes Kupfer, woher auch die blaue Farbe bei durchfallendem Lichte rührt. RAMMELSBERG. — Aus der wässrigen Lösung fällt Hydrothion auch bei längerer Einwirkung nur wenig Kupfer. ITTNER, RAMMELSBERG. — Stärkere Säuren in kleiner Menge fällen daraus unter Blausäureentwicklung weifses Halbcyankupfer. GM. Eben so wirken die Salze des Eisenoxyds und Zinnoxyds, nur dass dann zugleich die Hydrate dieser Oxyde niederfallen. ITTNER. — Quecksilbersalze fällen blausaures Kupferoxyd [Halbcyankupfer] unter Bildung von Cyanquecksilber und einem Kalisalze. Alkalien sind ohne Wirkung. ITTNER. — Die Krystalle lösen sich schwierig in Wasser, unter theilweiser Abscheidung von Halbcyankupfer, wodurch sie undurchsichtig werden, dann zu einem weifsen Pulver zerfallen. Die Lösung liefert beim Verdampfen zuerst Krystalle des Salzes A, dann des Salzes B; also ist ersteres nur durch Vermittlung des letzteren in Wasser löslich. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt		RAMMELSBERG	MONTHIERS
4 C	24	15,46		15,6
2 N	28	18,04		18,2
2 Cu	64	41,24	40,55	41,0
K	39,2	25,26	26,03	25,2
KCy,Cu^2Cy	155,2	100,00		100,0

Halb-Cyankupferkalium B. $3KCy,Cu^2Cy$. — Von GM. (*Handb.* Aufl. 3, 1, 1268) entdeckt, von RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 124) genauer untersucht. — Die Darstellung kommt mit der des Salzes A überein. In einigen Fällen krystallisirt aus der Flüssigkeit anfangs Salz A, und dann Salz B, oder es schiefst blofs Salz B an, wenn sie eine gröfsere Menge von Cyankalium enthält. GM., RAMMELSBERG. — Da sich nach Fürst BAGRATION (*J. pr. Chem.* 31, 367) Kupfer in wässrigem Cyankalium und Blutlaugensalz löst, so bildet sich hierbei dasselbe Salz neben freiem Kali. vgl. ELSNER (IV, 333).

Farblose durchsichtige rhombische Säulen, an den scharfen Sei-

tenkanten abgestumpft und mit 6 Flächen zugespitzt. Gm. Luftbeständig, Rammelsberg; sich bei längerem Aufbewahren bläulich weifs färbend, Gm. — Die Krystalle verknistern in der Hitze und schmelzen ohne allen Wasserverlust weit unter der Glühhitze zu einer ebenfalls bei durchfallendem Lichte blauen, bei auffallendem Lichte braunrothen Flüssigkeit, welche sich bei mäfsigem Glühen nicht weiter zersetzt, und nach dem Erkalten zu einer von den beigemengten Kupfertheilchen röthlich weifs gefärbten Masse gesteht. — Kleine Mengen stärkerer Säuren entwickeln daraus Blausäure und fällen Halbcyankupfer. Gm. Eben so wirken Eisenoxydsalze, nur dass zugleich Eisenoxydhydrat niederfällt. Rammelsberg. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen grünen Niederschlag. Gm. — Das Salz löst sich leicht in Wasser, und seine concentrirte Lösung nimmt in der Wärme vom Salze A viel auf, so dass beim Erkalten Krystalle von A anschiefsen. Rammelsberg. Die Lösung des Salzes B fällt die Kupferoxydsalze blassgelb. Gm., F. u. E. Rodgers. Dieser Niederschlag würde sein: Cu^4Cy^5.

	Krystallisirt		Rammelsberg
3 K	117,6	41,17	41,09
2 Cu	64	22,41	22,35
4 Cy	104	36,42	
$3KCy,Cu^2Cy$	285,6	100,00	

Halb-Cyankupfernatrium. — Man fällt die Lösung des rothen Cyankupferbaryums durch die angemessene Menge von schwefelsaurem Natron, und dampft das Filtrat, welches neben Cyankupfernatrium purpursaures Natron hält, ab, wobei letzteres Salz am Rande auswittert, und das Cyankupfernatrium in der Schale in kleinen luftbeständigen Nadeln bleibt. Meillet (*N. J. Pharm.* 3, 443).

Halb-Cyankupferbaryum. — Kohlensaures Kupferoxyd neben Barythydrat mit wässriger Blausäure übergossen, löst sich unter lebhaftem Aufbrausen. Die durch gebildetes purpursaures Ammoniak karminroth gefärbte Flüssigkeit wird abgedampft, wobei sie sich allmälig entfärbt. Wasser zieht aus dem Rückstande das farblose Cyankupferbaryum, während kohlensaurer Baryt bleibt. Meillet.

Cyankupferuran? — Das Halbcyankupferkalium B fällt aus salzsaurem Uranoxyd ein blassgelbes Pulver. Gm.

Halb-Cyankupfermangan. — *a.* Das Halbcyankupferkalium A gibt mit Manganoxydulsalzen einen gelbweifsen, in Säuren unter Blausäureentwicklung löslichen Niederschlag. Ittner. — *b.* Das Halbcyankupferkalium B fällt sie weifs. Gm.

Anderthalb-Cyanmangankupfer. — Anderthalb-Cyanmangankalium fällt die Kupferoxydsalze grau. Rammelsberg.

Halb-Cyankupferwismuth. — Das Halbcyankupferkalium A gibt mit Wismuthsalzen einen gelbweifsen, in Säuren unter Blausäureentwicklung löslichen Niederschlag. Ittner.

Halb-Cyankupferzink. — *a.* Das Halbcyankupferkalium gibt mit Zinksalzen einen weifsen, in Säuren unter Abscheidung von Blausäure löslichen Niederschlag. Ittner. — *b.* Das Kupfersalz B gibt käsige weifse Flocken. Gm.

Halb-Cyankupferkadmium. — Das Cyankadmiumkalium fällt

Kupfervitriol unter Freiwerden von Cyangas bräunlichweifs. RAMMELSBERG.

Halb-Cyankupferzinn. — Das Halbcyankupferkalium B fällt das Einfachchlorzinn weifs, käsig. GM.

Halb-Cyankupferblei. — *a.* Das Halbcyankupferkalium gibt mit Bleisalzen einen weifsgrünen (weifsen, RAMMELSBERG), in Säuren unter Freiwerden von Blausäure löslichen Niederschlag. ITTNER. — *b.* Das Kupfersalz B fällt die Bleisalze in feinen weifsen käsigen Flocken. GM.

Halb-Cyankupfereisen. — *a.* Das Halbcyankupferkalium A gibt mit Eisenoxydulsalzen einen grüngelben Niederschlag, aus welchem Säuren das Halbcyankupfer lösen, während das Einfachcyaneisen zurückbleibt. ITTNER. Der Niederschlag ist weifs, färbt sich aber an der Luft gelb, und an der Oberfläche gelbgrün. RAMMELSBERG. — *b.* Das Halbcyankupferkalium B gibt einen gelben, sich an der Luft grünlich färbenden Niederschlag, RAMMELSBERG, einen weifsen, F. u. E. RODGERS. Ich erhielt mit oxydfreiem Eisenvitriol keine Fällung.

Einfachcyaneisen-Halbcyankupfer. Cu^4FeCy^3? — Blutlaugensalz erzeugt mit dem in Salzsäure gelösten Halbchlorkupfer weifse Flocken, welche sich durch Luft oder wässriges Chlor, durch Bildung der folgenden Verbindung, purpurroth färben. PROUST (*A. Gehl.* 6, 578). Der Niederschlag färbt sich in Ammoniak grau und löst sich dann; aber in Ammoniaksalzen löst er sich nicht. WITTSTEIN.

Einfach-Cyaneisenkupfer. $C^6N^3FeCu^2 = Cu^2FeCy^3$. — Blutlaugensalz fällt überschüssige Kupferoxydsalze dunkel purpurroth. Die concentrirteren Flüssigkeiten gestehen beim Umrühren zu einem Brei; die verdünnteren geben dicke Flocken, die höchst verdünnten färben sich schön roth. — Auch dieser Niederschlag reifst, selbst wenn man einen grofsen Ueberschuss von Kupfersalz anwendet, viel Blutlaugensalz mit sich nieder, so dass er 5 Proc. Kalium enthalten kann. MOSANDER. Dieses lässt sich selbst durch anhaltendes Waschen nicht ganz entziehen. Wenn man daher den im Wasser vertheilten Niederschlag durch Hydrothion zersetzt, was langsam vor sich geht, so erhält man eine stark saure Flüssigkeit, welche zwar, wie die Eisenblausäure, an der Luft Berlinerblau absetzt und die Eisenoxydsalze blau fällt, aber nicht durch Aether fällbar ist, aufser bei Zusatz von Salzsäure. Sie ist $H^7KFe^4Cy^{12}$. WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 57, 245).

Das Salz lässt sich durch gelindes Erhitzen nicht von allem Wasser befreien, und gibt daher bei stärkerem, neben viel Wasser, blausaures Ammoniak, VAUQUELIN, aufserdem kohlensaures Ammoniak und Stickgas, BERZELIUS. Der Rückstand, in der Retorte stärker erhitzt, zeigt ein schwaches Erglimmen, und scheint jetzt aus 1 At. Zweifachkohlenstoffeisen und 2 At. Einfachkohlenstoffkupfer zu bestehen. BERZELIUS. — Wässriges Kali zersetzt das Salz in Blutlaugensalz und ausgeschiedenes Kupferoxydhydrat. ITTNER. — In Vitriolöl, welches nur wenig davon löst, färbt sich das Salz grünlich gelbweifs; aber in Wasser, welches die Schwefelsäure entzieht, färbt es sich wieder dunkelroth. BERZELIUS. — Unlöslich in Wasser und, nicht zerstörenden, Säuren; auch nicht in wässrigen Ammoniaksalzen. BRETT, WITTSTEIN.

Anderthalbcyaneisen-Halbcyankupfer. $3Cu^2Cy.Fe^2Cy^3$? — Durch Vermischen von in Salzsäure gelöstem Halbchlorkupfer mit

Anderthalbcyaneisenkalium. Der rothbraune Niederschlag löst sich sogleich in Ammoniak, nicht in dessen Salzen. WITTSTEIN.

Anderthalb-Cyaneisenkupfer. $3CuCy,Fe^2Cy^3$. — Anderthalbcyaneisenkalium gibt mit Kupferoxydsalzen ein braungelbes (grüngelbes, WILLIAMSON) Magma. GM., SMEE. Dieser Niederschlag hält Anderthalbcyaneisenkalium innig gebunden. Er färbt sich im Sonnenlichte braunroth, geht also in Cu^2FeCy^3 über. — Mit wässrigem Kali zerfällt er in Anderthalbcyaneisenkalium und Kupferoxyd. WILLIAMSON. — Der gelbgrüne Niederschlag löst sich in Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak sogleich mit grasgrüner Farbe, in andern Ammoniaksalzen bloſs beim Erwärmen, theilweise, zu gelben Flüssigkeiten, die sich beim Erkalten trüben. WITTSTEIN.

Einfachcyaneisenkupfer-Ammoniak. — A. *Mit 2 At. Ammoniak.* $2NH^3,C^6N^3FeCu^2 = 2NH^3 + Cu^2FeCy^3$. *Cyanoferrure de cuivre ammoniacal.*

1. Durch Hinstellen von Kupfer mit wässrigem Ammoniak erhaltenes Kupferoxydul-Ammoniak gibt mit Blutlaugensalz einen rein weiſsen voluminosen Niederschlag, welcher sich bald [an der Luft] in ein schmutziggelbes Krystallpulver verwandelt, und beim Waschen mit Wasser, unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, zu rothem Einfachcyaneisenkupfer wird. GROTTHUSS (*Scher. Ann.* 4, 86).

2. Ein mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlags versetztes, dann mit Wasser verdünntes Kupfersalz gibt mit Blutlaugensalz ein Gemisch, welches sich erst nach einiger Zeit olivengrün färbt, und dann, schneller beim Kochen, braune feine Krystallschuppen absetzt, die nach dem Waschen zu einer gelbbraunen, leicht zerdrückbaren, kaum noch krystallischen Masse austrocknen. Dieselbe im Proberohr erhitzt, färbt sich erst blau, dann purpurn, hierauf, unter Entwicklung von viel blausaurem Ammoniak und Reduction von Kupfer, dunkel. Säuren entziehen Ammoniak und lassen das dunkelrothe Einfachcyaneisenkupfer. Die Verbindung löst sich in Ammoniak, nicht in Wasser oder Weingeist. BUNSEN (*Pogg.* 34, 134).

3. Die Verbindung bildet sich bei der Fällung von salpetersaurem und Kupferoxydammoniak durch Blutlaugensalz nach folgender Gleichung: $2(NH^3,CuO + NH^4O,NO^5) + K^2FeCy^3 = 2(KO,NO^5) + 2NH^3 + 2NH^3,Cu^2FeCy^3. + 2HO$. Der blassgelbe krystallische Niederschlag hält sich bei 100°, fängt bei 130° an, Ammoniak zu entwickeln, und gibt dann ein Sublimat von blausaurem Ammoniak; an der Luft erhitzt, bildet er Berlinerblau. Kalilauge entwickelt schon bei Mittelwärme alles Ammoniak und bildet Blutlaugensalz. Concentrirte Säuren entwickeln Blausäure, besonders beim Erwärmen; verdünnte entziehen das Ammoniak, so dass das braunrothe Einfachcyaneisenkupfer bleibt. MONTHIERS (*N. J. Pharm.* 11, 249).

			BUNSEN	MONTHIERS bei 100°
6 C	36	16,90		16,81
5 N	70	32,87		32,26
2 Cu	64	30,04	30,33	29,10
Fe	28	13,15	13,20	13,80
7 H	7	3,29		3,27
O	8	3,75		4,76
$2NH^3,C^6N^3FeCu^2+Aq$	213	100,00		100,00

Monthiers fand bei der Analyse der kalt im Vacuum getrockneten Verbindung dieselbe Zusammensetzung; Bunsen fand 16,14 Proc. Ammoniak im Salze, und Er nimmt nur halb so viel Wasser darin an, nach der Formel $2(2NH^3,C^6N^3FeCu^2) + Aq$.

B. *Mit 4 At. Ammoniak.* $4NH^3,C^6N^3FeCu^2$. *Cyanoferrure de cuivre biammoniacal.*

1. Das Einfachcyaneisenkupfer, mit wässrigem Ammoniak digerirt, wird unter Verminderung seines Volums grün und krystallisch, aber nach dem Abgiefsen des Ammoniaks stellt Wasser durch Entziehung des gebundenen Ammoniaks die rothe Farbe wieder her. Dieser Versuch lässt sich nach Belieben wiederholen: das abgegossene Ammoniak ist blassgrün, hält nur wenig Kupfer gelöst, und setzt, mit Wasser gemischt, in verschlossenen Gefäfsen eine pomeranzengelbe Materie ab. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 9, 120; auch *Schw.* 25, 60).

2. Das braunrothe Einfachcyaneisenkupfer absorbirt, da es wasserhaltig ist, unter starker Entwicklung von Wärme und von Wasser 39,1 Proc. (4 At.) Ammoniakgas, und färbt sich schön grün. Hieraus findet sich die Formel $4NH^3,C^6N^3FeCu^2 + Aq$. Die vorhergehende Verbindung B absorbirt im trocknen Zustande kein Ammoniakgas, aber im feuchten reichlich, unter Wärmeentwicklung, und wird ebenfalls grün. Die auf eine dieser Weisen erhaltene Verbindung färbt sich an der Luft durch Verlust von Ammoniak sogleich wieder hellgelb. Monthiers.

Einfach-Cyaneisenkupferkalium. $KCuFeCy^3$. — Man tröpfelt unter Schütteln wenig Kupferoxydsalz in viel Blutlaugensalz. Der braune Niederschlag wird in einigen Augenblicken roth. Er hält kein Wasser. Er löst sich nicht in kaltem Wasser, und tritt an kochendes einen Theil des Blutlaugensalzes nebst einer Spur von der unzersetzten Verbindung ab. Mosander (*Berzelius Lehrb.*).

			Mosander
K	39,2	22,12	20,56
Cu	32	18,06	18,47
Fe	28	15,80	16,14
3 Cy	78	44,02	44,96
C^6N^3FeCuK	177,2	100,00	100,13

Halb-Cyankupferkobalt. — Das Halbcyankupferkalium B gibt mit Kobaltoxydulsalzen blass braunrothe käsige Flocken. Gm.

Anderthalb-Cyankobaltkupfer. $3CuCy,Co^2Cy^3$. — Der dicke himmelblaue Niederschlag, welchen Anderthalbcyankobaltkalium mit Kupferoxydsalzen erzeugt. Gm.

Halb-Cyankupfernickel. — Das Halbcyankupferkalium B fällt aus Nickelsalzen grünweifse (blaugrüne Rammelsberg) käsige Flocken. Gm.

Einfach-Cyannickelkupfer. — Das Einfachcyannickelkalium gibt mit Kupferoxydsalzen einen dicken, apfelgrünen Niederschlag. Gm. Der Niederschlag ist gelb, gallertartig und löst sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit. F. u. E. Rodgers.

Cyanquecksilber. HgCy. — Von Scheele (*Opusc.* 2, 159) entdeckt.

Bildung. 1. Erwärmtes Quecksilberoxyd absorbirt den Dampf der

Blausäure unter heftiger Wärmeentwicklung und Bildung von Wasserdampf; kaltes Quecksilberoxyd absorbirt den Blausäuredampf ebenfalls sehr schnell. GAY-LUSSAC (*Schw.* 16, 31). — 2. Wässrige Blausäure löst das Quecksilberoxyd unter einer Erhitzung auf, die bei einiger Concentration der Säure bis zu Explosionen gehen kann; selbst verdünnte Säure erhitzt sich stark mit dem Oxyde. GAY-LUSSAC. — 3. Auch das an Salpetersäure und andere Säuren gebundene Quecksilberoxyd verwandelt die Blausäure in Cyanquecksilber; unter Ausscheidung der Salpetersäure. — 4. Mit Quecksilberoxydul, salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Kalomel bildet die Blausäure Cyanquecksilber, metallisches Quecksilber und Wasser, unter Ausscheidung von Salpeter- oder Salz-Säure. SCHEELE. $HCy + Hg^2O = HgCy + Hg + HO$. Wegen Kalomel s. (III, 512). Cyankalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul liefert Cyanquecksilber, Quecksilber und salpetersaures Kali. SCHEELE. — 5. Quecksilberoxyd mit einem der übrigen Cyanmetalle (mit Ausnahme des Cyanpalladiums) in Berührung, zersetzt sich damit in Cyanquecksilber und Metalloxyd. PROUST (*N. Gehl.* 3, 582). Z. B. beim Cyankalium: $HgO + KCy = HgCy + KO$. Selbst die Prussianmetalle, wie Berlinerblau und Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium liefern mit Quecksilberoxyd Cyanquecksilber.

Darstellung. 1. Man fügt zu verdünnter Blausäure unter Schütteln in einem verschlossenen Gefäfse so lange fein gepulvertes Quecksilberoxyd, bis sie ihren Geruch fast ganz verloren hat, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. Unterstützt man die Lösung des Oxyds zuletzt durch Erwärmen, so kann sich Oxyd im Ueberschuss lösen; man fügt dann zum erkalteten Gemisch so lange Blausäure unter Schütteln, bis es nicht mehr Curcuma röthet und bis es eben anfängt wieder nach Blausäure zu riechen. Diese zuerst von SCHRADER (*Repert.* 12, 122), später von WINCKLER (*Repert.* 31, 471), CHEVALLIER u. DELESCHAMPS (*J. Chim. méd.* 6, 35), MARTIUS (*Repert.* 41, 209) u. A. empfohlene Darstellungsweise liefert das reinste Präparat.

2. Man erhitzt Quecksilberoxyd mit ungefähr gleichviel Berlinerblau fein gepulvert unter öfterem Umrühren mit einer grofsen Menge Wasser, SCHEELE; aus der filtrirten Flüssigkeit schlägt man den letzten Antheil Eisen durch Kochen mit Quecksilberoxyd nieder, PROUST; worauf man den Ueberschuss des Quecksilberoxyds im Filtrat durch Blausäure neutralisirt. GAY-LUSSAC. — Das Berlinerblau muss entweder selbst bereitetes sein, oder durch Auskochen mit Salzsäure und Waschen mit Wasser von Eisenoxyd und Alaunerde befreites; sonst erhält man ein gelbes, eisenreiches Filtrat. — Auf 8 Th. dieses gereinigten Berlinerblau's nehme man 11 Th. Quecksilberoxyd; bei 12 Th. Quecksilberoxyd wird das Filtrat durch diesen Ueberschuss alkalisch und durch Eisenoxyd gefärbt, welches sich beim Abdampfen absetzt, während bei 11 Th. Quecksilberoxyd ein farbloses Filtrat erhalten wird. TURNER (*Edinb. J. of Sc.* 5, 245). — Nach PROUST und GAY-LUSSAC wird im Gegentheil durch überschüssiges Quecksilberoxyd alles Eisenoxyd ausgeschieden, während bei zu wenig Quecksilberoxyd Eisenoxyd in die Lösung übergeht. — Schon ITTNER zeigte, dass beim Kochen von Berlinerblau mit einer ungenügenden Menge von Quecksilberoxyd ein eisenhaltendes Filtrat erhalten wird, aus welchem gelbliche Säulen krystallisiren; dass aus ihm durch anhaltendes Kochen mit Quecksilberoxyd alles Eisen entfernt wird, und dass Salzsäure daraus ungefähr 10 Proc. Einfachcyaneisen niederschlägt. — Man braucht dies gelbe eisenhaltige Filtrat blofs zur Trockne abzudampfen, um das Eisenoxyd zu scheiden; der trockne

Rückstand, in Wasser gelöst, gibt ein farbloses eisenfreies Filtrat. Liebig (*Pogg.* 24, 365). — Legt man die Analysen des Berlinerblau's von Berzelius und Williamson zu Grunde, so sollten auf 100 Th. Berlinerblau 172 bis 164 Th. Quecksilberoxyd kommen; da aber das Berlinerblau meistens nicht diesen Grad der Reinheit und Trockenheit hat, so ist eine kleinere Menge von Quecksilberoxyd nöthig, die man durch Tasten zu finden hat. — Man kocht, bis eine Probe des Bodensatzes beim Zerreiben blofs einen braunen Strich gibt; zeigt sich auch nach längerem Kochen noch ein blauer Strich, so ist etwas Quecksilberoxyd zuzufügen; zeigt sich ein gelber Strich, so fehlt es an Berlinerblau. Gm. — Blutlaugensalz, welches häufig im Berlinerblau vorkommt, löst sich neben dem Cyanquecksilber auf, und bewirkt, dass sich den Krystallen von Cyanquecksilber Krystalle einer Verbindung desselben mit Blutlaugensalz beimengen. Robiquet (*Ann. Chim. Phys.* 44, 279).

3. Man kocht 1 Th. Blutlaugensalz mit 2 Th. einfach schwefelsaurem Quecksilberoxyd (durch starkes Erhitzen von überschüssiger Schwefelsäure befreit) und 8 Th. Wasser 10 Minuten lang, filtrirt von dem geringen weifslichen Bodensatz ab und lässt zum Krystallisiren des Cyanquecksilbers erkalten. Desfosses (*J. Chim. méd.* 6, 261). — Die Theorie dieses Verfahrens, nach welcher 100 Th. Blutlaugensalz 245 Th. schwefelsaures Quecksilberoxyd brauchen, und 179 Th. Cyanquecksilber liefern müssten, s. (IV, 374). — Wenn das ungelöst Bleibende blau ist, so füge man vor dem Filtriren noch ein wenig schwefelsaures Quecksilberoxyd hinzu und koche, bis es weifs oder grünlichweifs geworden ist. Die beim Erkalten erhaltenen Krystalle betragen 1 Th. von 1 Th. Blutlaugensalz. Die davon abgegossene, zugleich schwefelsaures Kali [und schwefelsaures Eisenoxyd] haltende Mutterlauge, bis zur Teigdicke abgedampft, dann mit Weingeist ausgekocht, den man, unter Auspressen, durch Leinen seiht, gibt noch 0,25 bis 0,3 Th. unreines Cyanquecksilber. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Desfosses. — Geiger (*Mag. Pharm.* 34, 193) und Liebig (*Pogg.* 24, 365) empfehlen auf 1 Th Blutlaugensalz nur 1 Th. schwefelsaures Quecksilberoxyd. — Aber selbst bei 1 Th. auf 1,4 Th. Quecksilbersalz wird blofs das Cyankalium des Blutlaugensalzes zersetzt, und es bleibt das Cyaneisen als sich an der Luft bläuendes Pulver zurück. Cyaneisenbaryum, durch Zersetzung von Berlinerblau mit wässrigem Schwefelbaryum erhalten, oder noch besser, Cyaneisenblei, durch Fällung von essig- oder salpetersaurem Bleioxyd mit Blutlaugensalz erhalten, ist dem Blutlaugensalz vorzuziehen, um die Verunreinigung des Cyanquecksilbers mit schwefelsaurem Kali zu vermeiden. Duflos (*Schw.* 65, 112 u. 235).

Eigenschaften. Farblose, bald durchsichtige, bald trübe quadratische Säulen. *Fig.* 34; q : q = 90°; q : a = 132° 45′; q : e = 112° 40′; e : e′ = 114°. Bisweilen blofs quadratische Säulen, oben mit 2 a-Flächen zugeschärft, und unten mit 2 andern widersinnig aufgesetzten a-Flächen. Brooke (*Ann. Phil.* 22, 43). Ich erhielt dieselbe Gestalt, aber von den 4 a-Flächen des ausgebildeten Endes waren blofs 2 entgegengesetzte vorhanden. Schmeckt bitter, metallisch, vereinigt die giftigen Wirkungen der Blausäure mit denen des Aetzsublimats.

			Gay-Lussac	Porret	Johnston
Hg	100	79,37	79,91	79,08	
Cy	26	20,63	20,09		20,73
HgCy	126	100,00	100,00		

Zersetzungen. 1. Das Cyanquecksilber wird beim *Erhitzen* schwarz, erweicht sich, und liefert, falls es vollkommen trocken ist, fast blofs Cyangas und Quecksilber; es zerfällt jedoch ein um so gröfserer Theil des Cyans in Stickgas [?] und in eine sehr leichte, stickstoffhaltige Kohle, gleich dem Cyan 2 C auf 1 N haltend (Paracyan), je stärkere Hitze man anwendet; zugleich sublimirt sich

etwas Cyanquecksilber unzersetzt; — ist hingegen das Cyanquecksilber feucht, so liefert es Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure und Quecksilber. GAY-LUSSAC. 100 Gran engl. sollten 37,642 C.Z. engl. Cyangas liefern; man erhält aber nur 30,92 C.Z., weil auch Paracyan gebildet wird, welches den C und N des fehlenden Cyans in demselben Verhältniss enthält, wie das Cyan. JOHNSTON (*N. Ed. J. of Sc.* 1, 119; auch *Schw.* 57, 375). — Nach SCHEELE zersetzt sich das Cyanquecksilber in der Hitze in Quecksilber, Blausäure und wenig Ammoniak, wobei sich ein Th. des Cyanquecksilbers unverändert sublimirt.

2. Das trockne Cyanquecksilber wird durch trocknes *Chlorgas* im Dunkeln nicht zersetzt; aber in starkem Sonnenlichte zersetzt es sich mit dem Geruch nach Chlorcyan, GAY-LUSSAC, und es liefert in 10 Tagen Einfach-Chlorquecksilber und eine gelbe ölige Flüssigkeit (s. *Chlorcyanöl*). SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 35, 293). — Im feuchten Zustande dem Chlorgas dargeboten, zersetzt es sich im Dunkeln in Einfach-Chlorquecksilber und flüchtiges Chlorcyan. SERULLAS. $HgCy + 2Cl = HgCl + CyCl$. — Aber in starkem Sonnenlichte, wobei eine Erwärmung auf 30 bis 40° eintritt, entsteht Salmiak, Einfach-Chlorquecksilber, obiges gelbe Oel, nur wenig flüchtiges Chlorcyan und eine Spur Kohlensäure. Ist das Cyanquecksilber völlig in Wasser gelöst, so erzeugt das Chlor in der Sonne viel gelbes Oel und wenig flüchtiges Chlorcyan. SERULLAS. — Das anfangs klare Gemisch der wässrigen Lösungen von Cyanquecksilber und Chlorkalk verbreitet nach einigen Minuten weifse Nebel, und entwickelt unter heftigem Aufbrausen Stickgas, kohlensaures Gas und wenig Cyangas; dabei entsteht weder Cyansäure, noch Cyanursäure. LIEBIG (*Pogg.* 15, 571). — 3. *Brom* zersetzt das Iodquecksilber bei Mittelwärme unter heftiger Erhitzung in Einfach-Bromquecksilber und Bromcyan. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 34, 100). — 4. *Iod* liefert mit Cyanquecksilber schon beim kalten Zusammenreiben Einfach-Iodquecksilber und Iodcyan. H. DAVY, PORRET. — 5. Destillirt man Cyanquecksilber mit $^1/_5$ Th. *Schwefel*, so schmilzt die Masse, entwickelt Stickgas, Cyangas und Schwefelkohlenstoffdampf, wird zähe, bläht sich auf, und lässt eine schwarze, nicht in Wasser lösliche Masse, welche bei weiterem Erhitzen Stickgas, Cyangas, Schwefelkohlenstoff und Zinnober liefert, während hellgelbes Halb-Schwefelcyanquecksilber bleibt, welches bei noch stärkerem Erhitzen sich theils unzersetzt als gelbe, bisweilen durchscheinende krystallische Masse sublimirt, aber dem gröfsten Theile nach in Cyangas und Zinnober zerfällt. BERZELIUS (*Schw.* 31, 58). — Also bildet der Schwefel mit der einen Hälfte des Cyans Halb-Schwefelcyanquecksilber, während die andere Hälfte des Cyans theils unverändert, theils zu Stickgas und Schwefelkohlenstoff zersetzt, entweicht; bei weiterem Erhitzen erfolgt Zersetzung des Halb-Schwefelcyanquecksilbers in Cyangas und Zinnober. BERZELIUS. — Wegen der Wirkung des *Phosphors* auf Cyanquecksilber s. CENEDELLA (*J. Pharm.* 21, 683). — 6. Das Cyanquecksilber bildet mit *Vitriolöl* eine kleisterartige Masse, die schwach nach Blausäure riecht, und sich bei überschüssigem Vitriolöl, wahrscheinlich durch einige Zersetzung der Blausäure, gelb färbt. Wasser scheidet aus der Verbindung einen Theil des Cyanquecksilbers ab, den andern Theil, nebst der Schwefelsäure aufnehmend; mehr Wasser löst Alles. BERZELIUS. Beim Erhitzen des Vitriolöls mit Cyanquecksilber erzeugt sich schweflige Säure. PROUST, ITTNER. Auch entsteht hierbei koh-

lensaures Gas, schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Quecksilber. BERZELIUS (*Lehrb.*). Beim Kochen des Cyanquecksilbers mit verdünnter Schwefelsäure fällt unter Gasentwicklung schwefelsaures Quecksilberoxydul als weifses Pulver nieder. MOHR (*Ann. Pharm.* 31, 187). Verdünnte Schwefelsäure entwickelt selbst beim Erwärmen keine Blausäure, und sogar kochende Salpetersäure wirkt nicht zersetzend. PROUST (*N. Gehl.* 3, 582). — 7. Die *Wasserstoffsäuren* zersetzen das Cyanquecksilber in Blausäure und in die Verbindung des Quecksilbers mit dem Radical der Säure zu gleichen Atomen. So liefert Hydrothion: Blausäure und Einfach-Schwefelquecksilber; Hydriod: Blausäure und Einfach-Iodquecksilber; Salzsäure: Blausäure und Einfach-Chlorquecksilber; ein Ueberschuss der Salzsäure kann beim Erhitzen die gebildete Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure zersetzen, so dass die Verbindung von Aetzsublimat mit Salmiak zurückbleibt. — 8. Das Cyanquecksilber zerfällt beim Erhitzen mit überschüssigem *Salmiak* und Wasser in blausaures Ammoniak und in die Verbindung von Aetzsublimat und Salmiak. DUFLOS. Bei gleichen Atomen schmilzt das trockne Gemenge und zerfällt in blausaures Ammoniak und Aetzsublimat. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 231). $HgCy + NH^4Cl = HgCl + NH^4Cy$. — 9. Wässriges *Einfach-Chlorzinn* entwickelt aus dem Cyanquecksilber Blausäure, PROUST, unter Fällung eines schwarzen Gemenges von Zinnoxyd und Quecksilber, A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 81), POGGIALE (*Compt. rend.* 23, 762). $2HgCy + 2SnCl + 2HO = 2Hg + 2HCy + SnCl^2 + SnO^2$. — 10. *Eisenfeile* mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt das Cyanquecksilber bei öfterem Schütteln in freie Blausäure, Quecksilber und schwefelsaures Eisenoxydul. SCHEELE. $HgCy + Fe + HO + SO^3 = Hg + HCy + FeO.SO^3$. — Bei Abwesenheit der Schwefelsäure entsteht bei abgehaltener Luft, unter Reduction von Quecksilber, Einfach-Cyaneisen. SIMON (*Scher. J.* 8, 47). An der Luft bedeckt sich eine in wässriges Cyanquecksilber getauchte Eisenplatte allmälig unter Entwicklung von Blausäure und Ausscheidung von Quecksilber mit Eisenoxydhydrat und hier und da auch mit Berlinerblau. GUIBOURT (*J. Chim. méd.* 11, 187). — 11. Wässriges *Mehrfach-Schwefelkalium* zersetzt das Cyanquecksilber in Schwefelquecksilber und Schwefelcyankalium. PORRET, DUFLOS (*Schw.* 65, 238). $HgCy + KS^3 = HgS + KCyS^2$. — Wässrige *Alkalien* sind selbst beim Kochen ohne zersetzende Wirkung. SCHEELE.

Das Cyanquecksilber löst sich ziemlich leicht in Wasser, weniger in wässrigem Weingeist, fast gar nicht in absolutem.

Quecksilberoxyd-Cyanquecksilber. HgCy,HgO. — Zuerst von PROUST (*Ann. Chim.* 60, 228; auch *N. Gehl.* 3, 581) erhalten. — 1. Man kocht eine concentrirte Lösung von Cyanquecksilber mit Quecksilberoxyd, filtrirt heifs und lässt zum Krystallisiren erkalten. PROUST, GAY-LUSSAC. — 2. Man sättigt wässrige Blausäure, 10 bis 20 Proc. wasserfreier Säure haltend, mit überschüssigem gepulverten Quecksilberoxyd, wobei sich viel von der weifsen Verbindung dem Oxyd beimengt, wäscht das Ganze auf dem Filter mit kochendem Wasser aus, und lässt das Filtrat zum Krystallisiren erkalten. JOHNSTON (*Phil. Transact.* 1839, 113).

Weifse, büschelförmig vereinigte, 4seitige Nadeln, in der wässrigen Lösung alkalisch reagirend. PROUST, GAY-LUSSAC, JOHNSTON. Schwefelgelb. H. SCHLIEPER.

	Krystallisirt		Johnston	Schlieper
2 Hg	200	85,47	85,68	85,14
2 C	12	5,13	5,20	5,99
N	14	5,98	6,02	5,15
O	8	3,42	3,10	3,72
HgCy,HgO	234	100,00	100,00	100,00

Nach Grouvelle ist die Verbindung = 3HgCy,2HgO. Nach Kühn (*Schw.* 61, 240) nehmen 378 Th. (3 At.) Cyanquecksilber in Wasser gelöst und anhaltend mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, nur 107,1 (fast 1 At.) Oxyd auf. [Vielleicht war die Lösung zu verdünnt.]

Die trocknen Krystalle, anhaltend auf 100° erhitzt, werden grau, durch Bildung eines Oxydulsalzes. Schlieper. Bei etwas stärkerem Erhitzen schwärzen sie sich, und liefern dann aufser Quecksilber, kohlensaures, Cyan- und Stick-Gas. Gay-Lussac (*Pogg.* 53, 141). Diese Zersetzung ist von einer ziemlich starken Verpuffung begleitet, während unter dem Hammer die Verbindung nicht verpufft. Johnston, Schlieper (*Ann. Pharm.* 59, 10). — Die feuchten Krystalle entwickeln beim Erhitzen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak, ein Oel, und Quecksilber, und lassen wenig kohlige Materie (Paracyan). Proust. — Das Pulver der Krystalle, unter Wasser längere Zeit erhitzt, verwandelt sich durch theilweise Zersetzung in ein gelbes Pulver, mit wenig Quecksilber gemengt. Johnston. — Warme Salzsäure löst die Verbindung unter Blausäureentwicklung zu Einfach-Chlorquecksilber auf. Johnston. — Sie löst sich leicht in stärkerer Schwefelsäure; Wasser fällt daraus drittelschwefelsaures Quecksilberoxyd, und behält Cyanquecksilber gelöst. Schlieper. — Sehr verdünnte Salpetersäure mit der Verbindung neutralisirt, lässt beim Abdampfen eine krystallische Verbindung von Cyanquecksilber mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (s. u.). — Eine ähnliche Verbindung liefert die Essigsäure (s. u.). — Salpetersaures Silberoxyd liefert die Verbindung von Cyanquecksilber mit salpetersaurem Silberoxyd (s. u.). — Ammoniak fällt aus der kalten wässrigen Lösung einen dicken weifsen, aus der heifsen Lösung einen gelblichen Niederschlag von gewässertem Quecksilberoxyd-Ammoniak, während Cyanquecksilber gelöst bleibt. Johnston. — Salmiak macht die Lösung stark alkalisch und fällt weifsen Präcipitat. Etwa so: $2(HgCy,HgO) + 2NH^4Cl = 2HgCy + HgCl,HgNH^2 + NH^4Cl + 2HO$. Beim Kochen löst sich der Niederschlag wieder auf, und die Flüssigkeit verliert unter Entweichen von Ammoniak ihre alkalische Reaction. — Auch Chlorkalium und Chlornatrium machen die Lösung stärker alkalisch, durch Bildung von Einfach-Chlorquecksilber und Alkali, und geben einen geringen weifsen Niederschlag. Die Krystalle lösen sich in kochendem wässrigen Chlorkalium reichlich auf, und lassen beim Erkalten Schuppen von KCl,HgCy anschiefsen, während in der Flüssigkeit Kali mit Einfach-Chlorquecksilber bleibt. Johnston. [Können Chlorquecksilber und Kali neben einander bestehen?] Wässriges Iodkalium oder Cyankalium liefert ähnliche Schuppen. Johnston.

Die Verbindung löst sich sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser. Schlieper. Sie löst sich etwas in wässrigem Weingeist. Kühn.

Nach SCHRADER (*Berl. Jahrb.* 1821, 91) gibt es eine noch Oxyd-reichere, nicht in Wasser lösliche Verbindung.

Cyanquecksilber-Chlorquecksilber. HgCl,HgCy. — Die gemischte wässrige Lösung dieser 2 Verbindungen, bis zu einem gewissen Puncte abgedampft, gesteht beim Erkalten zu einer weifsen Krystallmasse, bei gelindem Erhitzen wieder flüssig werdend, leicht in Wasser löslich. LIEBIG (*Schw.* 49, 253). — Durchscheinende, luftbeständige, 4seitige Pyramiden; ihre Lösung fällt aus salpetersaurem Silberoxyd blofs Chlorsilber. POGGIALE (*Compt. rend.* 23, 762). — Kohlensaures Kali gibt mit der Lösung einen gelben Niederschlag, der sich in Säuren ohne Aufbrausen, aber unter Freiwerden von Blausäure löst. LIEBIG.

Cyanquecksilber-salpetersaures Quecksilberoxyd. — Sättigt man sehr verdünnte Salpetersäure mit dem Quecksilberoxyd-Cyanquecksilber, bis sie nicht mehr Lackmus röthet, so erhält man beim Abdampfen wasserhelle feine 4seitige Säulen, 6seitige Tafeln oder perlglänzende Schuppen. Sie verlieren bei 100° nichts; in einer Röhre stärker erhitzt, entwickeln sie unter leichter Verpuffung salpetrige Dämpfe. An der Luft erhitzt, zersetzen sie sich mit weifsem Lichte, entwickeln Quecksilberdampf und lassen einen gelben Rückstand. Sie lösen sich leicht in Wasser. Da 234 Th. (1 At.) Quecksilberoxyd-Cyanquecksilber 247,4 Th. von diesen Krystallen liefern, so muss $^1/_4$ At. Salpetersäure hinzugetreten sein. JOHNSTON.

Cyanquecksilber-Ammoniak. — 126 Th. Cyanquecksilber absorbiren äufserst langsam 9,954 Th. Ammoniak, in längerer Zeit noch mehr, also vielleicht am Ende 17 Th. (1 At.). Die Verbindung entwickelt ihr Ammoniak bei einer noch nicht bis zur Zersetzung des Cyanquecksilbers steigenden Hitze; sie löst sich klar in Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 20, 161).

Cyanquecksilber-Chlorammonium. $NH^4Cl,2HgCy$. — Die wässrige Lösung von 13 Th. Salmiak und 60 Th. Cyanquecksilber liefert beim Abdampfen 4seitige, nach dem Trocknen etwas seidenglänzende Nadeln. BRETT (*Phil. Mag. J.* 12, 235; Ausz. *J. pr. Chem.* 14, 118). — Lange Nadeln von Quecksilbergeschmack. POGGIALE (*Compt rend.* 23, 762). — Die Krystalle werden an der Luft undurchsichtig. POGGIALE. Sie schmelzen beim Erhitzen, und zersetzen sich unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure, BRETT, von Kohlensäure, Cyan, Quecksilber und Salmiak, POGGIALE. — Sie entwickeln bei stärkerem Erhitzen mit Vitriolöl Cyan, schweflige Säure, Kohlensäure und Salzsäure. POGGIALE. — Sie werden durch Mineralsäuren nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen zersetzt. BRETT. — Sie lösen sich in Wasser und Weingeist. BRETT.

			BRETT
NH^4Cl	53,4	17,49	16,8
2 HgCy	252	82,51	79,4
$NH^4Cl,2HgCy$	305,4	100,00	96,2

Den Verlust bei seiner Analyse leitet BRETT von hygroskopischem Wasser ab. — POGGIALE unterscheidet noch ein Salz: $2NH^4Cl,HgCy$, welches aus der Mutterlauge des obigen Salzes beim Abdampfen in dreieckigen Blättern anschiefse.

Cyan-Quecksilberkalium. KCy,HgCy. — Man dampft die Lösung von Cyanquecksilber in wässrigem Cyankalium zum Krystallisiren ab. Gm. (*Handb.* Aufl. 2, 2, 1693). Auch Cyanquecksilber mit Blausäure und kohlensaurem Kali liefert unter langsamem Austreiben der Kohlensäure diese Verbindung, und eben so Quecksilberoxyd mit wässrigem Cyankalium unter Bildung von Kali. Gm. — Schwefelquecksilber löst sich nicht in wässrigem Cyankalium. Haidlen u. Fresenius.

Luftbeständige, farblose, durchsichtige oder durchscheinende regelmäfsige Oktaeder, meist in Gestalt von Segmenten. Gm.

	Krystallisirt		Rammelsberg	Gm.
K	39,2	20,50	19,22	20,73
Hg	100	52,30	54,20	51,18
2 Cy	52	27,20		
KCy,HgCy	191,2	100,00		

Rammelsberg trocknete die Krystalle vor der Analyse bei 150°, wobei sie blofs eine Spur hygroskopisches Wasser verloren. — Nach Jackson (*Thoms. Records of gen. Sc.* 1836; auch *Berz. Jahresber.* 17, 181), der sich für den Entdecker dieses Salzes hält, soll es 9,3 Proc. (1 At.) KCy auf 91,0 Proc. (5 At.) HgCy halten.

Das Salz verknistert heftig in der Hitze, und schmilzt dann zu einer braunen Flüssigkeit, welche Cyangas und Quecksilberdampf entwickelt. Hydrothion fällt aus der Lösung des Salzes alles Quecksilber als Schwefelquecksilber. Gm. — Salzsäure treibt aus dem Salze alle Blausäure aus, Salpetersäure [, Schwefelsäure oder Essigsäure Gm.] blofs die vom Cyankalium herrührende. Alkalien sind ohne Wirkung. Die Lösung fällt aus Kupferoxydsalzen gelbes Einfach-Cyankupfer. Rammelsberg (*Pogg.* 38, 374 und 42, 131). — Sie fällt, unter Entwicklung des Blausäuregeruchs: Bleisalze weifs, Eisenvitriol blauweifs, Anderthalb-Chloreisen gelbbraun, salpetersaures Quecksilberoxydul grau (von metallischem Quecksilber); aber ohne Blausäuregeruch: salpetersaures Silberoxyd, als weifses Cyansilber. Gm. — Das Salz löst sich in 4,4 Th. kaltem Wasser; die Lösung riecht schwach nach Blausäure. Gm.

vgl. Meillet (*N. J. Pharm.* 3, 443), der sich ebenfalls für den Entdecker hält. — Durch Kochen von Blutlaugensalz mit salpetersalzsaurem Quecksilberoxyd und Wasser und Erkälten des Filtrats erhielt Desfosses (*J. Chim. méd.* 6, 261) weifse Krystallschuppen, welche KCy,HgCy,2Aq sein sollen.

Cyanquecksilber-Iodkalium. KJ,2HgCy. — 1. Ein Gemisch der wässrigen Lösungen von Cyanquecksilber und Iodkalium setzt diese Krystalle ab, welche durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden. Caillot (*Ann. Chim. Phys.* 19, 220); auch *N. Tr.* 6, 2, 273; Ausz. *Schw.* 49, 253). Auch beim Mischen der weingeistigen Lösungen der 2 Körper fällt die Verbindung sogleich nieder. Liebig (*Schw.* 49, 253). — 2. Die Lösung des Iodquecksilbers in kochendem wässrigen Cyankalium liefert beim Erkalten dieselben Krystalle. Souville (*J. Pharm.* 26, 476). — Winckler (*Br. Arch.* 8, 83) erhielt sie auch beim Versetzen von Blausäure, die Cyanquecksilber hielt, mit Iod und Zufügen von Kali bis zur Auflösung des gefällten Iodquecksilbers. — 3. Man kocht Einfach-Iodquecksilber mit Blutlaugensalz und Wasser, filtrirt vom Cyaneisen ab, und erkältet. Preuss (*Ann. Pharm.* 29, 325), Souville.

Grofse, zarte, weifse, perlglänzende, luftbeständige Blätter, im trocknen Zustande geruchlos, im feuchten nach Blausäure riechend. CAILLOT. Von Silberglanz, LIEBIG. 4seitige perlglänzende Nadeln. APJOHN (*Phil. Mag. Ann.* 9, 401). Lange weifse glänzende Nadeln, von sehr unangenehmem Geschmack. SOUVILLE.

	Krystallisirt		LIEBIG	APJOHN	CAILLOT *
KJ	165,2	39,60	39,42	38,68	
2 HgCy	252	60,40		60,40	58,82
KJ,2HgCy	417,2	100,00		99,08	

* Sofern nach CAILLOT Hydrothion aus der Lösung von 100 Th. Salz 54,167 Schwefelquecksilber fällt.

Die Krystalle verlieren bei mäfsigem Erhitzen (bis zu 120°) nichts an Glanz und Gewicht; bei stärkerem Erhitzen entwickeln sie Cyan, Quecksilber und Halb-Iodquecksilber und lassen, durch wenig Kohle geschwärztes, Iodkalium. CAILLOT. Sie entwickeln zuerst Cyan, dann Quecksilber und lassen Iodkalium. LIEBIG. Sie schmelzen, entwickeln Quecksilber, Iodquecksilber und wenig unzersetztes Cyan, während das meiste Cyan sich zersetzt, so dass mit Kohle gemengtes Cyankalium bleibt. SOUVILLE. — Chlor gibt mit der Lösung einen rothen Niederschlag, im Ueberschuss derselben löslich. CAILLOT. — Chlorgas, Chlorwasser, Brom, salpetrige Säure und rauchende Salpetersäure schwärzen die Krystalle durch Ausscheidung von Iod. BAILEY (*Sill. amer. J* 31, 85; auch *J. pr. Chem.* 12, 56). — Die meisten Säuren, selbst arsenige und Benzoesäure (nicht Kohlen- und Blausäure) fällen aus der Lösung unter Bildung eines Kalisalzes und Entwicklung von Blausäure rothes Iodquecksilber. Bei Anwendung von etwas überschüssiger Schwefelsäure bleibt hierbei in der Flüssigkeit noch ein Theil des Cyanquecksilbers gelöst. CAILLOT. $KJ,2HgCy + SO^3 + HO = KO,SO^3 + HCy + HgJ + HgCy$. — Daher röthen sich die Krystalle in wässriger Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Fluss-, Chrom-, Essig-, Oxal-, Tarter- und Citronen-Säure. BAILEY. — Die Lösung fällt aus Bleisalzen gelbes Iodblei, aus Quecksilberoxydsalzen rothes Iodquecksilber. CAILLOT. — Hydrothion und Hydrothionalkalien fällen schwarzes Schwefelquecksilber. Ammoniak, Kali und Natron wirken nicht zersetzend. CAILLOT. — Die Krystalle lösen sich in 16 Th. kaltem, in weniger heifsem Wasser; diese Lösung nimmt um so mehr Iod auf, je concentrirter sie ist. CAILLOT. Sie nimmt in der Hitze Einfach-Iodquecksilber auf, welches sich beim Erkalten wieder ausscheidet. SOUVILLE. — Die Krystalle lösen sich in 96 Th. kaltem Weingeist von 34° Bm, CAILLOT, wenig in Aether, SOUVILLE.

Cyanquecksilber-Bromkalium. KBr,2HgCy. — Fällt beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Cyanquecksilber und Bromkalium sogleich in weifsen Schuppen nieder, welche man auf dem Filter sammelt, wäscht und durch Umkrystallisiren reinigt. CAILLOT (*J. Pharm.* 17, 351). — Man erhält bessere Krystalle beim Vermischen von verdünnten Lösungen, so dass sie nicht sogleich einen Niederschlag geben, Abdampfen des Gemisches und Abkühlen. BRETT (*Phil. Mag. J.* 11, 340; auch *J. pr. Chem.* 12, 430). — Weifse, perlglänzende, breite, dünne Blättchen von Quecksilbergeschmack. CAILLOT. Bei langsamem Krystallisiren zarte 4seitige Nadeln. BRETT.

	Heifs getrocknet		Caillot	Brett
KBr	119,2	32,11	31,3	31,34
2 HgCy	252	67,89	68,3	62,87
KBr,2HgCy	371,2	100,00	99,3	94,21

Die Krystalle halten 8,74 Proc. (2 At.) Wasser. Caillot.

Das Salz, im bedeckten Tiegel geglüht, lässt Bromkalium, Cyankalium und Kohle. Caillot. Hierbei tritt anfangs Schmelzung, dann Schwärzung ein. Brett. — Es zerfällt mit verdünnter Salpetersäure in Blausäure, salpetersaures Kali, Einfach-Bromquecksilber und Cyanquecksilber, daher das Gemisch mit Kochsalz von Neuem Blausäure entwickelt. Caillot. — Salpetersäure wirkt selbst beim Erwärmen nicht zersetzend, wenigstens nicht sogleich. Brett. — Hydrothion und Schwefelkalium fällen aus der Lösung Schwefelquecksilber. Caillot. — Einfach-Chlorzinn entwickelt beim Kochen mit der Lösung Blausäure und fällt Quecksilber. Brett. — Wässriges Kali oder Natron wirkt nicht zersetzend. Brett. — Aus den Salzen der Alkaloide, namentlich des Cinchonins, fällt die Lösung eine Verbindung von Hydrobrom-Alkaloid mit Cyanquecksilber. Caillot.

Das Salz löst sich in 13,34 Wasser von 18°, in weniger als 1 Th. kochendem. Brett. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure, ohne selbst beim Kochen zersetzt zu werden; auch in heifsem Vitriolöl löst es sich ohne Zersetzung, durch Wasser nicht fällbar. Eben so in kalter oder heifser verdünnter oder concentrirter Salpetersäure, ohne Zersetzung; eben so in Salzsäure, auch in der Hitze nicht zersetzbar. Brett. — Es löst sich in Weingeist, besonders in heifsem. Caillot, Brett.

Cyanquecksilber-Chlorkalium. KCl,2HgCy. — 1. Man mischt die wässrigen Lösungen von Cyankalium und Chlorquecksilber. Desfosses (*J. Chim. méd.* 6, 261), oder von Chlorkalium und Cyanquecksilber, Brett (*Phil. Mag. J.* 11, 342; auch *J. pr. Chem.* 12, 433). — 2. Wässriges Blutlaugensalz, mit Aetzsublimat gekocht, filtrirt und erkältet, liefert dieselben Krystalle. Desfosses. — Weifse Krystallblättchen. Desfosses. Gleicht in Eigenschaften und chemischen Verhältnissen dem Cyanquecksilber-Bromkalium. Brett. — Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, entwickeln dann Cyan, und lassen Chlorkalium mit etwas kohlensaurem Kali. Desfosses. Die wässrige Lösung wird durch Hydrothion, Schwefelkalium und Einfach-Chlorzinn zersetzt, nicht durch Säuren und Alkalien. Brett. — Das Salz löst sich in 6,75 Th. Wasser von 18°, Brett; löst sich auch in Weingeist, Desfosses.

	Krystallisirt		Desfosses	Brett
KCl	74,6	22,23	22,0	22,67
2 HgCy	252	75,09	74,4	72,07
Aq	9	2,68	2,6	
KCl,2HgCy+Aq	335,6	100,00	99,0	

Cyanquecksilber-Natrium. — Oktaeder. (*Berzelius Lehrb.*)

Cyanquecksilber-Bromnatrium. NaBr,2HgCy. — Man löst 1 At. Bromnatrium nebst 2 At. Cyanquecksilber in Wasser und lässt krystallisiren. Die stark silberglänzenden langen platten Nadeln sind in feuch-

ter Luft beständig, verlieren aber in trockner mit dem Krystallwasser ihren Glanz. Sie werden durch Säuren und durch die Salze der Alkaloide zersetzt. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. CAILLOT (*J. Pharm.* 17, 351).

	Krystallisirt		CAILLOT
NaBr	103,2	27,00	26,48
2 HgCy	252	65,93	66,59
3 Aq	27	7,07	6,93
NaBr,2HgCy+3Aq	382,2	100,00	100,00

Cyanquecksilber-Chlornatrium. NaCl,2HgCy. — Die wässrige Lösung von 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Cyanquecksilber liefert beim Abdampfen schwach seidenglänzende platte 4seitige Säulen, in Wasser und schwachem Weingeist löslich. BRETT (*Phil. Mag. J.* 12, 235). Durchsichtige Nadeln, kein Krystallwasser haltend, leicht in Wasser, besonders in heifsem, und wenig in Weingeist löslich. POGGIALE (*Compt. rend.* 23, 762).

			BRETT
NaCl	58,6	18,87	17,8
2 HgCy	252	81,13	79,4
NaCl,2HgCy	310,6	100,00	97,2

Ueber die Verhältnisse von in einer Kochsalz- und Salmiak-Lösung gelöstem Cyanquecksilber vgl. MIALHE (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 181).

Cyanquecksilber-Brombaryum. BaBr,2HgCy. — Krystallisirt aus der Lösung von 3 Th. Brombaryum und 5 Th. Cyanquecksilber in Wasser in sehr glänzenden dünnen quadratischen Blättchen. Diese verlieren an trockner Luft ihren Glanz und nahe bei ihrem Zersetzungspuncte 11,8 Proc. Wasser. Sie lösen sich besser in heifsem Wasser und Weingeist, als in kaltem. Ihre Lösung wird durch Hydrothion, Schwefelsäure und die Salze der Alkaloide gefällt. CAILLOT (*J. Pharm.* 17, 351).

	Krystallisirt		CAILLOT
BaBr	148,6	32,69	32,19
2 HgCy	252	55,43	55,98
6 Aq	54	11,88	11,83
BaBr,2HgCy+6Aq	454,6	100,00	100,00

Cyanquecksilber-Chlorbaryum. BaCl,2HgCy. — Die Lösung von 2 Th. Chlorbaryum und 5 Th. Cyanquecksilber in Wasser liefert beim Abdampfen platte 4seitige Säulen, leicht in Wasser und schwachem Weingeist löslich. Schwefelsäure fällt daraus den Baryt. BRETT. — Mit 4 At. Wasser krystallisirt das Salz in schiefen 4seitigen Säulen, verwitternd, beim Erhitzen das Wasser verlierend, dann in Cyangas, Quecksilberdampf und Chlorbaryum zerfallend. Durch Hydrothion, so wie durch kohlensaure und schwefelsaure Salze fällbar. POGGIALE.

			BRETT
BaCl	104	29,21	28,0
2 HgCy	252	70,79	70,7
BaCl,2HgCy	356	100,00	98,7

Cyanquecksilber-Bromstrontium. SrBr,2HgCy. — Farblose rhombische Blätter, an der Luft verwitternd, aber erst nahe beim Zersetzungspuncte alles Wasser verlierend. Löst sich in Wasser und

Weingeist; die Lösung entwickelt mit Säuren Blausäure, und wird durch kohlensaure Alkalien gefällt. CAILLOT.

	Entwässert		CAILLOT
SrBr	124	28,84	28,55
2 HgCy	252	58,60	
6 Aq	54	12,56	
SrBr,2HgCy+6Aq	430	100,00	

Cyanquecksilber-Chlorstrontium. SrCl,2HgCy. — Krystallisirt aus der wässrigen Lösung von 19 Th. Chlorstrontium und 60 Th. Cyanquecksilber in silberglänzenden langen platten 4seitigen Säulen, leicht in Wasser und schwachem Weingeist löslich. BRETT. — Seidenglänzende Nadeln, 6 At. Wasser haltend, die an der Luft matt werden, sehr leicht in Wasser löslich, durch Hydrothion, schwefelsaure Salze und kohlensaure Salze zersetzbar. POGGIALE.

			BRETT
SrCl	79,4	23,96	23,7
2 HgCy	252	76,04	75,5
SrCl,2HgCy	331,4	100,00	99,2

Cyanquecksilber-Iodcalcium. CaJ,2HgCy. — Liefert mit 6 At. Wasser seidenglänzende Krystallbüschel, schwach verwitternd, sehr leicht in Wasser löslich. POGGIALE.

Cyanquecksilber-Chlorcalcium. CaCl,2HgCy. — Durch Auflösen und Abdampfen von 7 Th. Chlorcalcium und 30 Th. Cyanquecksilber. Die Krystalle gleichen denen des Strontiumsalzes. Ihre Lösung wird durch oxalsaures Ammoniak gefallt. Sie sind nicht zerfliefslich; sie lösen sich in Wasser und Weingeist. BRETT. Die nadelförmigen Krystalle halten 6 At. Wasser, verwittern, und lösen sich sehr leicht in Wasser. POGGIALE.

			BRETT
CaCl	55,4	18,02	17,0
2 HgCy	252	81,98	81,1
CaCl,2HgCy	307,4	100,00	98,1

Cyanquecksilber-Chlormagnium. MgCl,2HgCy. — Durch Abdampfen einer Lösung von 1 Th Chlormagnium und 4 Th. Cyanquecksilber. Platte 4seitige Säulen, nicht zerfliefslich, leicht in Wasser und schwachem Weingeist löslich. BRETT. — Nadeln, 2 At. Wasser haltend, in etwas feuchter Luft zerfliefslich. POGGIALE.

			BRETT
MgCl	47,4	15,83	15
2 HgCy	252	84,17	81
MgCl,2HgCy	299,4	100,00	96

Anderthalb-Cyanchromkalium gibt mit Quecksilberoxydulsalzen einen weifsen Niederschlag, der sich anfangs unter brauner Färbung, dann unter Entfärbung der darüber stehenden Flüssigkeit verdunkelt, und endlich zu einem Gemenge von Anderthalb-Cyanchrom und wenig Quecksilber wird. Mit Sublimat entsteht kein Niederschlag. (*Berzelius Lehrb.*)

Cyanquecksilber-chromsaures Kali. $KO,CrO^3 + 2HgCy$. — Die wässrige Lösung gleicher Theile von Cyanquecksilber und einfachchromsaurem Kali liefert beim Abdampfen gelbe luftbeständige blättrige Nadeln, wasserfrei, von herbem und mercurialischem Geschmacke. — Diese entflammen sich beim Erhitzen in einer Röhre,

entwickeln dabei kohlensaures, Kohlenoxyd-, Cyan- und Stick-Gas, nebst Quecksilberdampf, und lassen ein schwarzes schwammiges Gemenge von Kohle, Chromoxyd und cyansaurem Kali, welches beim Glühen an der Luft zu chromsaurem Kali wird. — Das Salz entwickelt mit concentrirten Mineralsäuren [wohl Salzsäure?] Blausäure. Seine wässrige Lösung wird nicht durch Ammoniak, Kali oder Natron gefällt, aber durch lösliche Schwefel- und Iod-Metalle, und durch die Salze des Baryts, Strontians, Kalks, Blei's und Eisens. — Das Salz löst sich leichter in heifsem, als in kaltem Wasser. CAILLOT u. PODEVIN (*J. Pharm.* 11, 246; auch *Kastn. Arch.* 5, 440).

	Krystallisirt		RAMMELSBERG
KO	47,2	13,44	17,28
CrO^3	52	14,81	17,60
2 Hg	200	56,94	51,14
2 Cy	52	14,81	
$KO,CrO^3,2HgCy$	351,2	100,00	

RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 131) gibt zufolge seiner Analyse dem Salze die unwahrscheinliche Formel $2(KO,CrO^3) + 3HgCy$; aber nach POGGIALE (*Compt. rend.* 23, 766) hat es die oben angenommene Formel $KO,CrO^3 + 2HgCy$.

Cyanquecksilber-Chlormangan. $MnCl,2HgCy$. — Schiefst mit 3 At. Wasser in wasserhellen 4seitigen Säulen an, welche durch Verwittern rosenroth werden, und sich sehr leicht in Wasser lösen. POGGIALE.

Cyanquecksilber-Zink. $ZnCy,HgCy$? — Cyanquecksilberkalium fällt die Zinksalze weifs. RAMMELSBERG.

Cyanquecksilber-Chlorzink. $ZnCl,2HgCy$. — Gibt mit 6 At. Wasser verwitternde, in Wasser lösliche, gerade 4seitige Säulen. POGGIALE.

Cyankadmiumkalium trübt nicht den Aetzsublimat, und fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul metallisches Quecksilber. RAMMELSBERG.

Cyanquecksilber-Blei. $PbCy,HgCy$? — Cyanquecksilberkalium fällt die Bleisalze weifs. RAMMELSBERG.

Cyanquecksilberkalium gibt mit Eisenoxydulsalzen einen gelbbraunen Niederschlag, der sich an der Luft grün färbt. RAMMELSBERG.

Blutlaugensalz fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul ein graues Gemenge von Quecksilber und Einfach-Cyaneisen. ITTNER. — Der Niederschlag ist weifs, gallertartig und färbt sich mit Ammoniak grauschwarz. WITTSTEIN. Er erscheint in dicken, gallertartigen, gelbweifsen Flocken, worin sich kein ausgeschiedenes Quecksilber wahrnehmen lässt. GM.

Der Aetzsublimat gibt mit Blutlaugensalz einen weifsen Niederschlag, der nach BERZELIUS an kochendes Wasser Cyanquecksilber abtritt, während Einfach-Cyaneisen bleibt, und der sich auch an der Luft, unter Berlinerblaubildung zersetzt; nach ITTNER ist dieser Niederschlag blofs Einfach-Cyaneisen, während die Flüssigkeit Chlorkalium und eisenhaltendes Cyanquecksilber gelöst behält. — Auch salpetersaures Quecksilberoxyd wird durch Blutlaugensalz weifs gefällt. WITTSTEIN.

Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dicken gelben Niederschlag, GM.; einen gelbbraunen, sich dann weifs, dann grün färbenden, SMEE. — Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gibt es einen gelben Niederschlag, WITTSTEIN; den Aetzsublimat fällt es nicht, GM.

Cyaneisenquecksilber-Ammoniak. Hg^2FeCy^3,NH^3,HO. — Man löst salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak (III, 554, c) in eiskal-

tem, mäfsig concentrirten, wässrigen salpetersauren Ammoniak, welches überschüssiges Ammoniak hält, und fällt die Lösung durch Blutlaugensalz. Ist die Lösung des salpetersauren Ammoniaks zu concentrirt, oder warm, so wird Quecksilber reducirt; ist sie zu verdünnt, so wirkt das Wasser zersetzend; man muss daher richtige Concentration durch Probiren zu treffen suchen, und die Fällung in einem mit Eis umgebenen Gefäfse vornehmen. Es entstehen nach vorausgegangener blassrothgelber Trübung weingelbe, durchsichtige, glänzende Krystalle, wie es scheint, rhombische Säulen. Man giefst von ihnen die Flüssigkeit ab, und wäscht sie in der Kälte mit concentrirtem Ammoniak. Die Krystalle verlieren schon beim Trocknen etwas Ammoniak, und bei längerem Aufbewahren erhalten sie einen Stich ins Bläuliche. Beim Erhitzen in einem Proberohr entwickeln sie blausaures Ammoniak und Quecksilber; an der Luft erhitzt, verbrennen sie unter Funkensprühen und lassen Eisenoxyd. Sie röthen sich in Wasser durch Zersetzung in Cyanquecksiber, Ammoniak und Eisenoxyd, welches wenig Cyanquecksilber hartnäckig zurückhält. Wässrige Säuren scheiden aus ihnen Berlinerblau, aber Vitriolöl gibt beim Erwärmen damit ein gelbes Salz, schwefelsaures Cyaneisenquecksilber, welches sich nur auf diesem Wege darstellen lässt. BUNSEN (*Pogg.* 34, 139).

			BUNSEN
NH^3	17	5,12	5,19
Fe	28	8,44	8,58
2 Hg	200	60,24	59,09
3 Cy	78	23,50	
HO	9	2,70	
NH^4O,Hg^2FeCy^3	332	100,00	

Cyanquecksilber-Cyaneisenkalium. $K^2FeCy^3,3HgCy + 4Aq.$ — 1. Man lässt die heifse Lösung von 1 Th. Blutlaugensalz und 2 Th. Cyanquecksilber zum Krystallisiren erkalten. KANE (*Phil. Mag. J.* 16, 128; auch *Ann. Pharm.* 35, 356; auch *J. pr. Chem.* 19, 405). — 2. Wenn man bei der Darstellung des Cyanquecksilbers aus Blutlaugensalz und schwefelsaurem Quecksilberoxyd (IV, 410) zu wenig von letzterem anwendet, so erhält man neben dem Cyanquecksilber Krystalle dieser Verbindung. KANE. — 3. Beim Kochen der Blutlaugensalzlösung mit Quecksilberoxyd und Abfiltriren vom gefällten Eisenoxyd erhält man nach PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 324) blassgelbe glänzende rhombische Krystalle [welche wohl dasselbe Salz sind].

Rhombische Tafeln, etwas blasser gelb, als das Blutlaugensalz. KANE. — Das Salz wird beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers weifs, schmilzt hierauf, entwickelt Cyan und Quecksilber und liefert aufserdem die Zersetzungsproducte des Einfach-Cyaneisenkaliums. Die Lösung fällt aus Eisenoxydulsalzen [Eisenoxydsalzen] Berlinerblau. Durch Hydrothion vom Quecksilber befreit, lässt sie beim Abdampfen reines Blutlaugensalz. KANE.

Das nach 3 erhaltene Salz gibt beim Erhitzen Quecksilberdampf und die Zersetzungsproducte des Einfach-Cyaneisenkaliums. Es löst sich leicht in Wasser. Entfernt man aus der Lösung das Quecksilber durch Hydrothion, so liefert das Filtrat beim Abdampfen gelbliche Tafeln, welche mit Säuren unter Aufbrausen Hydrothion entwickeln. Die Lösung gibt mit Iodkalium Krystalle von Cyanquecksilber-Iodkalium; mit Eisenoxydulsalzen einen hellblauen, mit Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag; mit salpetersaurem Queck-

silberoxyd weiſse durchscheinende Flocken; mit Aetzsublimat einen weiſsen Niederschlag, der bald gelblich wird; mit Einfachchlorzinn, unter Blausäureentwicklung, ein breiartiges Gemisch. PREUSS.

	Krystallisirt		KANE
2 K	78,4	13,10	12,91
Fe	28	4,68	4,47
3 Hg	300	50,13	50,13
6 Cy	156	26,07	26,71
4 HO	36	6,02	5,78
$K^2FeCy^3,3HgCy+4Aq$	598,4	100,00	100,00

Anderthalbcyankobalt-Halbcyanquecksilber? — Das Anderthalb-Cyankobaltkalium gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dicken weiſsen Niederschlag. GM.

Es fällt nicht den Aetzsublimat.

Cyanquecksilber-Chlorkobalt. 2CoCl,HgCy. — Krystallisirt mit 4 At. Wasser in gelbrothen Warzen, die an der Luft rosenroth werden und beim Erhitzen Wasser, Cyan und Quecksilber entwickeln. Ihre sehr concentrirte Lösung ist blau, ihre verdünnte rosenroth. POGGIALE.

Wässriges Cyannickelkalium gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen lebhaft gelben Niederschlag, der sich augenblicklich, während Cyanquecksilber in die Flüssigkeit übertritt, in ein schwarzes Gemenge von Cyannickel und metallischem Quecksilber verwandelt. WÖHLER.

Cyanquecksilber-Chlornickel. NiCl,HgCy. — Liefert schwierig grünblaue Krystalle, welche 6 At. Wasser halten und an der Luft zerflieſsen. POGGIALE.

Das Halbcyankupferkalium B fällt aus Aetzsublimatlösung feine weiſse Flocken. GM.

Cyanquecksilber-ameisensaures Ammoniak. $NH^3,C^2H^2O^4 + HgCy$. — 3seitige Säulen, welche sich bei 200° in Wasser, Blausäure und Cyanquecksilber zersetzen. POGGIALE (*Compt. rend.* 23, 766).

Cyanquecksilber-ameisensaures Kali. — Die bereits (IV, 239, oben) beschriebenen Krystalle WINCKLER's.

Cyan-Silber. AgCy. — Wird als weiſser käsiger Niederschlag erhalten beim Fällen des salpetersauren oder schwefelsauren Silberoxyds durch Blausäure oder ein blausaures Alkali. Ein Ueberschuss des letzteren löst den Niederschlag wieder auf. SCHEELE (*Opusc.* 2, 165). — Am reinsten erhält man es durch Fällen des salpetersauren Silberoxyds mittelst Cyansilberkaliums. Fällt man durch Cyankalium, welches cyansaures oder kohlensaures Kali hält, so fällt mit dem Cyansilber cyansaures oder kohlensaures Silberoxyd nieder, welche sich durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure entziehen lassen; wenn aber das angewendete Cyankalium Chlorkalium oder Blutlaugensalz hält, so lässt sich das gefällte Cyansilber von den Unreinigkeiten durch Salpetersäure nicht befreien. GLASSFORD u. NAPIER (*Phil. Mag. J.* 25, 66). — Das Cyansilber bildet sich auch beim Uebergieſsen des Cyanzinks, Cyannickels, Berlinerblau's (wo man zu erwärmen hat, und sich dann Salpetergas entwickelt) und Cyanblei's (wo Erhitzen zu vermeiden ist, weil sich sonst auch metallisches Silber abscheidet) mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd; die über dem Cyansilber befindliche Flüssigkeit hält dann salpetersaures Zink-, Nickel-, Eisen- oder Blei-Oxyd. WÖHLER (*Pogg.* 1, 235). — Man muss das Cyansilber nach dem Waschen unter 126° trocknen, sonst färbt es sich bräunlich. GLASSFORD u. NAPIER.

Nach dem Trocknen weiſses Pulver.

Das Cyansilber bräunt sich im Lichte. GLASSFORD u. NAPIER. — Das Cyansilber, bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert unter Schmelzung nur die Hälfte seines Cyans (entweder als solches oder, nach THAULOW, als Carbazotgas) unter heftigem Aufbrausen und einem sich durch die ganze Masse verbreitenden Erglühen, und lässt ein mattes poroses silberweifses Korn von Paracyan-Silber, $Ag^6C^6N^3$. — Das Cyansilber schmilzt unter Entwicklung eines Theils des Cyans zu einer in der Hitze rothbraunen, nach dem Erstarren grauen Masse, die blofs beim Glühen an der Luft in reines Silber verwandelt werden kann. GAY-LUSSAC. — Es schmilzt anfangs unter Entwicklung von Cyangas; aber dann erfolgt in der schmelzenden Masse eine Feuererscheinung, mit heftigem Aufbrausen. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 38, 21). — Es schmilzt zuerst ruhig, entwickelt dann Cyangas und lässt Halbcyansilber; dieses zersetzt sich bei noch stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von Feuer und Stickgas (nach *Ann. Pharm.* 50, 357 von brennbarem Gas), und es bleibt mattweifses geschmolzenes Kohlenstoffsilber (III, 602, 2), bei dessen Behandlung mit verdünnter Salpetersäure ein Netzwerk von Kohle bleibt. LIEBIG u. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 38, 129). — Es wird beim Schmelzen in einer offenen Schale oder in der Kugel eines Glasrohrs braun, dann schwarz, geräth in eine kochende Bewegung, zeigt unter heftiger Gasentwicklung ein von den Wandungen ausgehendes, sich schnell durch die ganze Masse verbreitendes Erglimmen, und lässt ein mattes Silberkorn oder eine aschgraue Masse von Paracyansilber. Das sich entwickelnde Gas erscheint wegen fortgerissener Theilchen des Paracyansilbers gebräunt; da es gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Cyangas hat, aber etwas abweichende Eigenschaften, so ist es als Carbazotgas zu unterscheiden. Während 134 Th. (1 At.) Cyansilber 14,4 Th. (etwas über $^1/_2$ At.) Cyan in Gestalt von Carbazot verlieren, bleiben 11,9 Th. (nicht ganz $^1/_2$ At.) Cyan in Gestalt von Paracyan mit sämmtlichem Silber verbunden im Rückstande. Daher liefert dieser Silberrückstand beim Glühen mit Kupferoxyd 2 Maafs kohlensaures Gas auf 1 Maafs Stickgas; und beim Auflösen desselben in verdünnter Salpetersäure bleibt das Paracyan als eine schwarzbraune Masse ungelöst. (s. *Paracyan* und *Paracyansilber.*) THAULOW.

Das beim Glühen des Cyansilbers entwickelte Gas, das Carbazotgas, zeigt folgende Verhältnisse: Es verdichtet sich schon bei — 4° zu einer tropfbaren wasserhellen Flüssigkeit; es ist farblos und von 1,73 spec. Gew., reizt die Augen zum Thränen, kratzt die Athmungswerkzeuge, erregt beim Einathmen Uebelkeit und Blässe, und riecht vom Cyangas ganz verschieden. — Es brennt mit rother Flamme; es wird beim Leiten durch eine glühende Röhre nicht zersetzt. Es wird von verdünntem Kali unter Abscheidung einer paracyanartigen Materie mit gelber Farbe absorbirt; diese Flüssigkeit liefert mit Eisensalzen kein Berlinerblau. [Das hierbei zur Erzeugung des Berlinerblau's angewendete Verfahren konnte dieses nicht wohl liefern.] Kalium und Natrium im Gase erhitzt, verbrennen zu Carbazotmetallen; ihre wässrige Lösung zersetzt sich schnell; sie gibt mit Eisenoxydulsalzen kein Berlinerblau. [Warum wurde nicht Eisenoxydoxydulsalz, dann Salzsäure angewendet?] — 1 Maafs Wasser absorbirt bei 15° 4 Maafs Gas. Die Lackmus röthende Flüssigkeit setzt bald Paracyan ab, und entwickelt dabei den Geruch des Cyans. THAULOW (*J. pr. Chem.* 31, 220).

LIEBIG (*Ann. Pharm.* 50, 356) überzeugte sich einerseits, dass der nach dem Glühen des Cyansilbers bleibende Rückstand bei der Zersetzung durch Kupferoxyd 2 Maafs kohlensaures auf 1 Maafs Stickgas liefert; andrerseits fand Er das entwickelte Gas (THAULOW's Carbazotgas) keineswegs vom Cyangas verschieden. Erhitztes Kalium verbrannte darin zu gewöhnlichem Cyankalium. — [Das aus Cyansilber beim Erhitzen entwickelte Gas hat nach m. Versuche völlig den Geruch des Cyans; in wässriges Kali geleitet, liefert es bei Zusatz von Eisenoxydoxydulsalz, dann von Salzsäure reichlich Berlinerblau. GM.]

Chlor zersetzt das Cyansilber bei Gegenwart von Wasser in Chlorsilber und freies Cyan, welches erst dann zu Chlorcyan wird,

wenn alles Cyansilber zersetzt ist. LIEBIG (*Pogg.* 15, 571). — Durch Erhitzen mit 1/2 Th. Schwefel wird das Cyansilber zu Schwefelcyansilber. O. HENRY (*J. Pharm.* 23, 23). — Kochende concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzt es unter Zerstörung des Cyans. ITTNER. Ein Gemisch aus gleich viel Vitriolöl und Wasser zersetzt es beim Kochen in Blausäure und schwefelsaures Silberoxyd, und hierdurch lässt es sich vom Chlorsilber trennen. GLASSFORD u. NAPIER (*Phil. Mag. J.* 25, 66). — Salzsäure zersetzt das Cyansilber sogleich in Chlorsilber und Blausäure; Hydrothion in Schwefelsilber und Blausänre, und Schwefelkalium in Schwefelsilber und Cyankalium. ITTNER. — Wässriger Aetzsublimat verwandelt sich damit in Chlorsilber und Cyanquecksilber. O. HENRY u. BOUTRON-CHARLARD (*J. Pharm.* 22, 112). — Beim Kochen mit wässrigem Chlorkalium oder Iodkalium liefert das Cyansilber Cyankalium und Chlor- oder Iod-Silber. LIEBIG (*Schw.* 49, 253). Eben so mit Chlornatrium. O. HENRY. — Das Cyansilber löst sich in kochendem Chlor-Kalium, -Natrium, -Baryum, -Calcium und -Magnium; in der Kälte nur schwierig. GLASSFORD u. NAPIER. [Wohl zu einem Gemisch von Cyankalium u. s. f. und einer Verbindung von Chlorkalium u. s. w. mit Chlorsilber.] — Es gibt mit wässrigem unterschwefligsauren Natron eine Lösung, die beim Abdampfen Krystalle liefert. Auch löst es sich in wässrigem Blutlaugensalz, damit 1 oder 2, nicht weiter untersuchte, krystallisirbare Salze bildend. GLASSFORD u. NAPIER. — Es löst sich in wässrigem Ammoniak, daraus durch Säuren fällbar. Nach WITTSTEIN auch in kohlensaurem, schwefelsaurem, salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, und in einem grofsen Ueberschuss von heifsem wässrigen Salmiak. — Es löst sich ein wenig in kochender verdünnter Salpetersäure, und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab; doch selbst die sehr verdünnte kalte Säure löst ein wenig auf. THAULOW (*J. pr. Chem.* 31, 223 u. 240). — Andere verdünnte Sauerstoffsäuren, und wässriges ätzendes und kohlensaures Natron wirken weder zersetzend noch lösend. ITTNER.

Das Cyansilber bildet mit gleichen Atomen anderer Cyanmetalle die *Cyansilbermetalle*, von welchen die alkalischen farblos und in Wasser löslich sind. SCHEELE, ITTNER.

Silberblausäure. HCy,AgCy? — Man fällt aus wässrigem Cyansilberbaryum den Baryt durch Schwefelsäure, und dampft das Filtrat ab. — Gelblich, schwach sauer, riecht nach Blausäure, ist jedoch ziemlich haltbar, verbindet sich leicht mit ätzenden, schwieriger mit kohlensauren Alkalien. MEILLET (*N. J. Pharm.* 3, 443).

Cyansilber-Ammoniak? — Giefst man in ein heifses Gemisch von Ammoniak und Blausäure verdünnte salpetersaure Silberlösung, so bilden sich beim ruhigen Erkalten glänzende grofse Tafeln. Dieselben verlieren schon bei Mittelwärme an der Luft alles Ammoniak, und werden milchweifs. LIEBIG u. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 38, 129).

Cyansilber-salpetersaures Silberoxyd. $AgO,NO^5 + 2AgCy$. — Man löst frischgefälltes Cyansilber in, etwas concentrirtem, salpetersauren Silberoxyd durch längeres Kochen. So wie die Flüssigkeit etwas unter den Siedpunct erkaltet, entstehen lange, weifse, glänzende Nadeln, wodurch die Flüssigkeit fast zum Gestehen kommt.

Diese sind, ohne mit Wasser gespült zu werden, zwischen Fliefspapier zu trocknen. Sie enthalten kein Wasser. Sie schmelzen beim Erhitzen und verpuffen gleich darauf ziemlich heftig, Cyansilber lassend. Salzsäure zersetzt sie durch Bildung von Chlorsilber; Wasser durch Auflösen des salpetersauren Silberoxyds und Ausscheidung von pulvrigem Cyansilber. WÖHLER (*Pogg.* 1, 234).

Krystallisirt			Oder			WÖHLER
AgO,NO^5	170	38,58	3 Ag	324	73,97	69,74
2 AgCy	268	61,42	NO^6,2Cy	114	26,03	
$AgO,NO^5+2AgCy$	438	100,00		438	100,00	

Halbcyankupfer, mit salpetersaurer Silberlösung übergossen, scheidet sogleich Metallflitter von Silber aus; beim Erwärmen ist die Zersetzung vollständig, und aus dem Filtrat fällt Wasser Cyansilber, ein Beweis, dass die Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Cyansilber gebildet wurde. [Etwa so: $2Cu^2Cy+5(AgO,NO^5) = AgO,NO^5,2AgCy + 4(CuO,NO^5) + 2Ag.$] — Das grüne Zweidrittel-Cyankupfer verwandelt sich unter der Silberlösung in eine schwarze Substanz, welche, nach dem Waschen getrocknet, bei gelindem Erhitzen mit grünlichem Lichte verpufft. WÖHLER (*Pogg.* 1, 236).

Cyan-Silberkalium. KCy,AgCy. — Von ITTNER entdeckt. — Das Cyansilber löst sich leicht in wässrigem Cyankalium. ITTNER. — Iodsilber sowohl als Chlorsilber löst sich in wässrigem Cyankalium, und liefert beim Abdampfen Krystalle, nicht in Weingeist löslich. LIEBIG (*Schw.* 49, 253). Schwefelsilber löst sich nicht. HAIDLEN u. FRESENIUS. Aber metallisches Silber löst sich in wässrigem Cyankalium oder Blutlaugensalz. BAGRATION. — 1 At. Chlorsilber löst sich in 2 At. wässrigem Cyankalium zu Cyansilberkalium, welches zuerst krystallisirt, und zu Chlorkalium, welches in der Mutterlauge bleibt. Auch bei der Zersetzung von cyansaurem Silberoxyd, von Ag^2FeCy^3 und von $3AgCy,Fe^2Cy^3$ durch wässriges Cyankalium entsteht diese Verbindung. GLASSFORD u. NAPIER. — Man sättigt wässriges Cyankalium mit Cyansilber, und dampft zum Krystallisiren ab. ITTNER.

Regelmäfsige Oktaeder, oft mit treppenförmig vertieften Flächen; vor dem Reinigen durch Umkrystallisiren federförmig gestreifte Blättchen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 38, 376). Farblose 6seitige Blättchen [wohl Oktaedersegmente] oder federartige Krystalle. ITTNER. Theils 6seitige Tafeln, theils durchsichtige kleine rhombische Säulen, welche 1 At. Wasser zu halten scheinen und beim Trocknen trübe werden. GLASSFORD u. NAPIER. Luftbeständig, neutral gegen Pflanzenfarben, geruchlos, von erst süfsem, dann unangenehm metallischem (anhaltend bitterem, GLASSFORD u. NAPIER) Geschmacke. ITTNER.

Krystallisirt			RAMMELSBERG	GLASSFORD u. NAPIER a	GLASSFORD u. NAPIER b
K	39,2	19,68	20,19	19,28	18,59
Ag	108	54,22	52,58	53,72	51,48
2Cy	52	26,10		26,00	25,08
KCy,AgCy	199,2	100,00		99,00	95,15

Die von RAMMELSBERG analysirten Krystalle waren zuvor bei 150° getrocknet, wobei sie ½ Proc. Feuchtigkeit verloren. — GLASSFORD u. NAPIER trockneten ihre Krystalle bei 105°, da sie bei höherer Temperatur bräunlich und zerreiblich werden. *a* sind die 6seitigen Tafeln, *b* die rhombischen Säulen, worin wegen des erhaltenen Verlustes (ungeachtet des Trocknens bei 105°) noch 1 At. Wasser angenommen wird.

Die Lösung des Salzes setzt im galvanischen Strom an der Kathode Silber ab, während sich von der aus Silber bestehenden Anode eben so viel wieder löst. NAPIER (*Phil. Mag. J.* 25, 379). — Die Lösung muss überschüssiges Cyankalium halten, sonst bekleidet sich die positive

Silberplatte mit dem sich bildenden Cyansilber, welches dann als Nichtleiter den Strom schwächerer Batterien unterbricht. Befindet sich auf der positiven Seite wässriges Cyankalium und, davon mittelst einer porosen Scheidewand getrennt, auf der negativen Seite wässriges Cyansilberkalium, so bewirken schon 4 Paare eine schnelle Zersetzung. In den ersten 12 Stunden setzt sich an den —Pol bloſs Silber ab; hierauf fängt auch Wasserstoffgas sich zu entwickeln an, ein Beweis, dass jetzt auch Cyankalium zersetzt wird, und die Flüssigkeit der negativen Abtheilung riecht jetzt nach Blausäure, reagirt stark alkalisch, und hält fast bloſs Cyankalium mit nur noch wenig Cyansilber. Nur bei stärkerem Strome wird schon im Anfang neben dem Cyansilber auch Cyankalium zersetzt, und daher Wasserstoffgas entwickelt. — Besteht die positive Elektrode aus Platin, so erfolgt die Zersetzung durch einen schwachen Strom, auch wenn die Lösung kein überschüssiges Cyankalium enthält. Das am +Pol freiwerdende Cyan löst sich in der Flüssigkeit auf, und bewirkt dunkelbraune Färbung nebst schwärzlichem Niederschlag. Aber bei einer Batterie von 8 Paaren entwickelt sich am +Pol Sauerstoffgas, und es setzt sich Cyansilber darauf ab. NAPIER. — Das Licht schwärzt die Krystalle, und zwar nicht die wässrige Lösung für sich, aber ein damit befeuchtetes Papier. GLASSFORD u. NAPIER. — Hydrothion und Hydrothionalkalien fällen aus der Lösung Schwefelsilber. ITTNER. — Alle stärkere verdünnte Säuren, auch die Essigsäure, fällen aus der Lösung das Cyansilber, welches durch Salzsäure dann weiter in Chlorsilber und Blausäure zersetzt wird, während die Sauerstoffsäuren nicht weiter einwirken. Den freien Säuren ähnlich verhalten sich die Salze des Antimonoxyds, Zinnoxyduls, Zinnoxyds, und Eisenoxyds, welche Cyansilber, mit dem Oxyde dieser Salze gemengt, niederschlagen. ITTNER. Aetzende und salzsaure Alkalien zeigen keine Wirkung, ITTNER; auch nicht kohlensaure Alkalien, GLASSFORD u. NAPIER. — Das Salz löst sich in 8 Th. kaltem, in 1 Th. kochendem Wasser; es löst sich auch in kochendem Weingeist, daraus beim Erkalten anschieſsend. GLASSFORD u. NAPIER. vgl. GAY-LUSSAC (*Gilb.* 53 59).

Cyan-Silbercalcium. — Der in salpetersaurem Silberoxyd durch Cyancalcium erzeugte Niederschlag löst sich in einem Ueberschusse des letzteren zu einer Flüssigkeit, welche weder durch Salmiak, noch durch Salzsäure getrübt wird. SCHEELE.

Anderthalb-Cyanchromsilber. $3AgCy,Cr^2Cy^3$. — Das Anderthalb-Cyanchromkalium fällt die Silbersalze weiſs. Der getrocknete Niederschlag zerfällt beim Erhitzen in Cyangas, Silber und Cyanchrom. Durch Hydrothion und Wasser zerfällt er in Schwefelsilber und Anderthalb-Cyanchromblausäure. BÖCKMANN. (*Liebig Chim. org.* 1, 174).

Einfach-Cyansilbermangan. MnCy,AgCy. — Durch Fällung der Manganoxydulsalze mittelst Cyansilberkaliums. Der grauweiſse (blauweiſse, GAY-LUSSAC, weisse GM.) Niederschlag zersetzt sich mit Salzsäure in Blausäure, Chlormangan und sich ausscheidendes Cyansilber. ITTNER. Nach GLASSFORD u. NAPIER wird das schwefelsaure Manganoxydul durch Cyansilberkalium nicht gefällt.

Anderthalb-Cyanmangansilber. $3AgCy,Mn^2Cy^3$. — Anderthalb-Cyanmangankalium gibt mit Silbersalpeter einen gelbbraunen Niederschlag, der bei Ueberschuss des letzteren und etwas freier Säure scharlachroth, hierauf beim Auswaschen wieder braun wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 117).

Cyansilberzink. — Cyansilberkalium fällt die Zinksalze weiſs. ITTNER, GLASSFORD u. NAPIER.

Cyansilberkadmium. — Cyankadmiumkalium gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Cyankadmiumkaliums löst, und aus welchem Salpetersäure Cyansilber ausscheidet. RAMMELSBERG.

Cyansilberblei. — Das Cyansilberkalium fällt die Bleisalze weifs. ITTNER.

Einfach-Cyansilbereisen. — Eisenoxydulsalze geben mit Cyansilberkalium einen grünlichen (weifsen GAY-LUSSAC, braunweifsen, GLASSF. u. NAP., bräunlichgelbweifsen, GM.) Niederschlag, welcher durch Salzsäure in Einfach-Cyaneisen, Chlorsilber und Blausäure zersetzt wird, und sich in Säuren nicht löst. ITTNER. Ist der Verbindung mit Ammoniak fähig. MONTHIERS (*N. J. Pharm.* 11, 253).

Einfach-Cyaneisensilber. $C^6N^3FeAg^2 = Ag^2FeCy^3$. — Der weifse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz mit Silbersalzen erzeugt. — Er färbt sich nach ITTNER an der Luft, nach BERZELIUS bei zu starkem Trocknen bläulich. Er entwickelt beim Erhitzen zuerst das dem Silber gehörende Cyan, dann den Stickstoff des Cyaneisens, und verwandelt sich unter Erglimmen in ein Gemenge von Silber (durch Quecksilber ausziehbar) und von Zweifach-Kohlenstoffeisen. BERZELIUS (*Schw.* 30, 51). — Er löst sich unter einiger Zersetzung und Rücklassung einer gelblichen Materie in Vitriolöl; die farblose Lösung setzt an der Luft Krystallkörner von schwefelsaurem Silberoxyd ab. BERZELIUS (*Schw.* 30, 62). — Salpetersäure verwandelt diese weifse Verbindung sogleich durch Entziehung von 1/4 des Silbers in die pomeranzengelbe Verbindung $3AgCy,Fe^2Cy^3$. GLASSFORD u. NAPIER. Andere Säuren, selbst Salzsäure, wirken nicht zersetzend. ITTNER. Wässriges Kali bildet Blutlaugensalz unter Ausscheidung von Silberoxyd. ITTNER. Wässriges Cyankalium löst es zu Cyansilberkalium und Blutlaugensalz. $Ag^2FeCy^3 + 4KCy = 2(KCy,AgCy) + K^2FeCy^3$. GLASSFORD u. NAPIER (*Phil. Mag. J.* 25, 71). — Der Niederschlag löst sich in Ammoniak zu einer opalisirenden Flüssigkeit, nicht in Ammoniaksalzen. WITTSTEIN.

Anderthalb-Cyaneisensilber. $C^6N^3Ag^3,C^6N^3Fe^2 = 3AgCy,Fe^2Cy^3$. — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen dicken pomeranzengelben Niederschlag. GM. Derselbe, unter Wasser bis gegen 66° erhitzt, wird grün, und behält dann diese Farbe. Hält er noch etwas Säure oder Silbersalpeter, so tritt diese grüne Färbung erst beim Erhitzen im getrockneten Zustande ein. — Bei der Behandlung mit weniger wässrigem Cyankalium zerfällt er in Anderthalb-Cyaneisenkalium und Cyansilber; mit mehr: in Anderthalb-Cyaneisenkalium und Cyansilberkalium. GLASSFORD u. NAPIER. $3AgCy,Fe^2Cy^3 + 3KCy = 3KCy,Fe^2Cy^3 + 3AgCy$ und $3AgCy,Fe^2Cy^3 + 6KCy = 3KCy,Fe^2Cy^3 + 3(KCy,AgCy)$. Der Niederschlag löst sich schnell, mit gelber Farbe, in Ammoniak, auch in heifsem kohlensauren Ammoniak, welche Lösung sich beim Erkalten trübt, nicht in andern Ammoniaksalzen. WITTSTEIN.

Einfach-Cyansilberkobalt. $CoCy,AgCy$? — Der blassrothe Niederschlag, welchen Kobaltsalze mit Cyansilberkalium geben. GLASSFORD u. NAPIER.

Anderthalb-Cyankobaltsilber. $C^6N^3Ag^3,C^6N^3Co^2 = 3AgCy,Co^2Cy^3$? — Anderthalb-Cyankobaltkalium fällt die Silberlösung weifs. GM.

Cyansilbernickel. NiCy,AgCy? — Cyannickelkalium fällt aus Silberlösung weifse Flocken, welche im Lichte weifs bleiben, und welche sich in Ammoniak, nicht in Salpetersäure lösen. F. u. E. RODGERS.

Halb-Cyankupfersilber. *a.* $AgCy,Cu^2Cy$? Das Halb-Cyankupferkalium *A* gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der durch mehr Silberlösung blaugrau wird, und durch Salpetersäure, unter Entwicklung von wenig Cyan, gelbweifs. RAMMELSBERG.

b. $3AgCy,Cu^2Cy$? Das Halb-Cyankupferkalium *B* erzeugt mit Silberlösung weifse käsige Flocken, die bald violett, dann schwarz werden, GM., und die sich in einem Ueberschusse des Kaliumsalzes *B* lösen. RAMMELSBERG.

Einfach-Cyansilberkupfer. CuCy,AgCy? — Cyansilberkalium gibt mit Kupferoxydsalzen einen blauweifsen (hellgrünen, GLASSFORD u. NAPIER) Niederschlag, welchem Säuren, unter Ausscheidung des Cyansilbers, das Kupfer entziehen. ITTNER.

Einfach-Cyansilberquecksilber. HgCy,AgCy? — Cyansilberkalium fällt den Aetzsublimat weifs, GLASSFORD u. NAPIER, und Cyanquecksilberkalium fällt die Silbersalze weifs. RAMMELSBERG.

Cyanquecksilber-salpetersaures Silberoxyd. $AgO,NO^5,2HgCy$. — Schiefst bei kaltem Vermischen von wässrigem salpetersauren Silberoxyd mit wässrigem Cyanquecksilber nach einiger Zeit in kleinen, bei heifsem Vermischen in grofsen wasserhellen Säulen an, dem Salpeter ähnlich. WÖHLER (*Pogg.* 1, 231).

	Krystallisirt		WÖHLER	JOHNSTON.
AgO,NO^5	170	37,12	37,96	37,53
2HgCy	252	55,02	53,74	54,54
4Aq	36	7,86	7,60	7,93
$AgO,NO^5+2HgCy+4Aq$	458	100,00	99,30	100,00.

Die Krystalle verlieren noch unter 100° 7,6 Proc. Wasser und werden zu einer weifsen, undurchsichtigen Masse, welche über 100° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, dann kocht und gleich darauf mit prasselndem Geräusch und purpurrother, dem Cyan eigenthümlicher Flamme heftig verpufft; es bleibt Cyansilber und es hat sich Quecksilber sublimirt. — Salzsäure entwickelt Blausäure, dann beim Abdampfen Chlor, und lässt Chlorsilber (32,2 Proc.) und Chlorquecksilber. — Die wässrige Lösung gibt mit Chlorbaryum Chlorsilber, während Cyanquecksilber und salpetersaurer Baryt gelöst bleiben. — Blausäure fällt aus der Lösung alles Silber als Cyansilber; die überstehende Flüssigkeit entwickelt beim Abdampfen die Salpetersäure und lässt 53,74 Proc. Cyanquecksilber. — Alkalien fällen daraus Cyansilber. — Die Krystalle lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser, viel leichter in kochendem, daraus beim Erkalten krystallisirend; sie lösen sich in kochender Salpetersäure ohne Zersetzung und in Weingeist ungefähr in dem Verhältnisse, wie in Wasser. WÖHLER. — vgl. JOHNSTON (*Phil. Transact.* 1839, 117).

Aus der Lösung von Cyansilber in salpetersaurem Quecksilberoxyd schlägt Salpetersäure oder salpetersaures Silberoxyd nichts nieder; aber Blausäure fällt daraus Cyansilber, und Salzsäure, so wie Chlormetalle, fällt Chlorsilber. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 317).

Einfach-Cyangold. AuCy. — *Bildung.* Cyancalcium fällt die Chlorgoldlösung weifs [?], SCHEELE; Cyankalium fällt sie pomeranzengelb, ITTNER; der Niederschlag ist gelb, krystallisch, löst sich in überschüssigem Cyankalium, erscheint bei Zusatz von wenig Salzsäure wieder, und verschwindet bei Zusatz von mehr. HAIDLEN u. FRESENIUS. Die concentrirte normale Chlorgoldlösung (III, 667) wird, auch wenn sie vorwaltet, durch Cyankalium nicht gefällt, sondern blofs entfärbt, weil sich Einfach-Cyangoldkalium bildet, welches beim Abdampfen krystallisirt. RAMMELSBERG. — FIGUIER's Angabe, dass auch die normale Chlorgoldlösung mit Cyankalium den gelben Niederschlag gebe, wird auch von HIMLY bestritten. — Dass hierbei das Dreifach-Chlorgold nicht Dreifach- sondern Einfach-Cyangold liefert, ist von dem Entweichen von 2 At. Cyan abzuleiten. — Die Chlorgoldlösung trübt sich nicht mit wässrigem Cyanquecksilber, aber bei Zusatz von Weingeist gibt das Gemisch einen Niederschlag, dem Cyanpalladium ähnlich. G. ROSE (*Pogg.* 23, 173). — Auch beim Abdampfen lässt dies Gemisch, unter Entweichen von Cyangas, ein Gemenge von Einfach-Cyangold und Chlorquecksilber. DEFFERRE. — Wässeriges Einfach-Cyangoldkalium gibt mit Salzsäure oder Salpetersäure erst beim Erhitzen einen Niederschlag von Einfach-Cyangold. HIMLY, CARTY, GLASSFORD u. NAPIER. — Aetzsublimat fällt aus dem Einfach-Cyangoldkalium sogleich die gelbe Verbindung. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, 132).

Darstellung. 1. Man fällt aus wässrigem Einfach-Cyangoldkalium das Cyangold durch Erwärmen mit Salzsäure oder Salpetersäure. Man erwärmt das in der Kälte klare Gemisch von wässrigem Einfach-Cyangoldkalium und Salzsäure auf 50°, wodurch das meiste Cyangold als citronengelbes Krystallpulver gefällt wird, dampft das Gemisch, um völlige Zersetzung zu bewirken, im Wasserbade zur Trockne ab, wobei die Blausäure des Cyankaliums entweicht, und entzieht dem aus Cyangold und Chlorkalium bestehenden Rückstande letzteres durch Waschen mit Wasser bei abgehaltenem Sonnenlichte. K. HIMLY (*Ann. Pharm.* 42, 157). — Man erhitzt die Lösung des Einfach-Cyangoldkaliums in wenig Wasser mit Salz- oder Salpetersäure zum Kochen, dampft das Gemisch zur Trockne ab, und wäscht den Rückstand mit eiskaltem Wasser aus. — Auch kann man die concentrirte Chlorgoldlösung mit der des Cyankaliums bis zur Lösung des zuerst gefällten Einfach-Cyangolds übersättigen, das Gemisch zur Trockne abdampfen, den Rückstand mit Salz- oder Salpeter-Säure erwärmen, um das Cyankalium zu zersetzen, die überschüssige Säure durch Abdampfen verjagen, und den trocknen Rückstand mit kaltem Wasser waschen. Doch kann hier Kieselerde beigemengt bleiben, falls das Cyankalium in einem irdenen Tiegel bereitet wurde. GLASSFORD u. NAPIER (*Phil. Mag. J.* 25, 61). — J. CARTY (*Phil. Mag. J.* 24, 515) versetzt Chlorgoldlösung mit so viel Cyankalium, dafs sich der Niederschlag wieder löst, kocht die Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure, wäscht das niedergefallene gelbe Pulver, und trocknet es bei gelinder Wärme.

2. Man fällt Chlorgoldlösung durch Cyankalium. — FIGUIER (*J. Pharm.* 22, 329) fügt zu normaler Chlorgoldlösung (III, 667), welche auf 1 Th. Chlorgold 5 Th. Wasser hält, behutsam so lange die Lösung von Cyankalium in 6 Th. Wasser, bis ein reichlicher citronengelber Niederschlag entstanden ist, welcher sich langsam absetzt. Bei mehr Cyankalium wird der Niederschlag schmutziggelb, und setzt sich rascher ab; bei noch mehr wird er pomeranzengelb; aber wenig Salpetersäure stellt die citronengelbe Farbe wieder her.

3. Man dampft die salzsaure Goldlösung mit Cyanquecksilber zur Trockne ab, und entzieht dem Rückstande durch Wasser das gebildete Chlorquecksilber. $AuCl^3 + 3HgCy = 3HgCl + AuCy + 2Cy$. — DEFFERRE (*J. Pharm.* 24, 27) fügt zu der Lösung von 2 Th. Gold in erwärmter Salpetersalzsäure die Lösung von 3 Th. Cyanquecksilber in 8 Th. Wasser, dampft unter beständigem Umrühren zur Trockne ab, bis der Rückstand gelb erscheint, nimmt der Rückstand im 24 Th. Wasser auf, welches Cyangold zu-

rücklässt, dampft die abgegossene Lösung, mit 1 Th. Cyanquecksilber versetzt, wieder ab, löst wieder in Wasser, wobei wiederum Cyangold zurückbleibt, und wiederholt dieses Lösen, Abgiefsen und Abdampfen noch 1 bis 3 mal, so lange sich noch citronengelbes Cyangold ausscheidet, nur dafs es nicht nöthig ist, jedesmal wieder Cyanquecksilber zuzufügen. Doch muss man bei jedesmaligem Abdampfen ein wenig Salpetersalzsäure zufügen, weil sonst ziegelrothes Cyangold bleibt. — [Da 199 Th. Gold (1 At.) nach obiger Gleichung 3 . 126 Th. (3 At.) Cyanquecksilber brauchen = 199 : 378, so möchte es geeigneter sein, auf 1 Th. gelöstes Gold sogleich 2 Th. Cyanquecksilber zu nehmen]. — Bei diesem Verfahren erhält man nur halb so viel Cyangold, als zu erwarten wäre, weil das übrige mit dem Chlorquecksilber eine lösliche Verbindung bildet. Man wasche daher den trocknen Rückstand, statt mit Wasser, mit Weingeist, welcher neben dem Chlorquecksilber und überschüssigen Cyanquecksilber nur eine Spur Cyangold aufnimmt. Dann gelingt dieses Verfahren sehr gut. DESFOSSES.

4. Man erhitzt Goldoxydhydrat mit Blausäure, und dampft sie damit zur Trockne ab. — $AuO^3 + 3HCy = 3HO + AuCy + 2Cy$? — Das nach PELLETIER mittelst Bittererde bereitete Hydrat (III, 660) färbt sich mit der Blausäure zuerst schwarzgrün, dann beim Kochen schön gelb, und der durch gelindes Abdampfen erhaltene Rückstand bedarf nicht des Auswaschens. DESFOSSES (*N. J. Pharm.* 4, 385).

5. Man dampft die Lösung des Dreifach-Cyangolds in kochender Salzsäure ab, wobei sich, wahrscheinlich unter Zersetzung von 2 At. Cyan, das Einfach-Cyangold als gelbes Pulver absetzt. CARTY.

Eigenschaften. Citronengelbes Krystallpulver, im Sonnenlichte mit Farben spielend, zeigt sich unter dem Mikroskop aus regelmäfsig 6seitigen Tafeln bestehend. HIMLY. Geruchlos, geschmacklos und luftbeständig. FIGUIER. Luftbeständig. GLASSFORD u. NAPIER.

			HIMLY.	CARTY.	GLASSF. u. NAP.	IWREINOV	RAMMELSB.	FIGUIER
Au	199	88,44	87,84	87,95	88,18	88,19	76	75
Cy	26	11,56						
AuCy	225	100.00						

Das Pulver ist wasserfrei, und bedarf daher blofs der Entfernung des hygroskopischen Wassers im Vacuum. HIMLY.

Zersetzungen. Das trockene Einfach-Cyangold hält sich im Sonnenlichte, das feuchte färbt sich schmutziggelb ins Grünliche. HIMLY. — Beim Glühen zerfällt es in Cyangas und Gold. FIGUIER, HIMLY u. A. Nach PROUST sollte es in Wasser, brenzliches Oel, Kohlenoxyd und in ein Gemenge von Gold und Kohle zerfallen. — An der Luft verbrennt es beim Erhitzen unter Glimmen, das Gold lassend. RAMMELSBERG. Es wird durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Salpetersalzsäure selbst beim Kochen weder zersetzt, noch gelöst. FIGUIER, HIMLY. Im frisch gefällten Zustande löst es sich ein wenig in Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure. GLASSFORD u. NAPIER. Es verwandelt sich in kochendem Vitriolöl in metallisches Gold; durch kochende Salpetersalzsäure wird es sehr langsam zersetzt. CARTY. — Vitriolöl und ätzende, so wie kohlensaure Alkalien färben es grün, doch stellt Salzsäure die gelbe Farbe wieder her. IWREINOV (*J. pr. Chem.* 32, 242). — Es wird durch Hydrothion nicht verändert; aber Hydrothion-Ammoniak löst es nach einiger Zeit völlig zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher Säuren Schwefelgold niederschlagen. HIMLY. Es löst sich in Ammoniak. GLASSFORD u. NAPIER. Es wird durch kalte Kalilauge nicht verändert, aber durch concentrirte beim Kochen in brau-

nes pulvriges Gold und Cyangoldkalium zersetzt. HIMLY. [Wohin kommt der Sauerstoff des Kali's, entsteht etwa auch cyansaures Kali?]

Es löst sich in unterschwefligsaurem Natron. GLASSFORD u. NAPIER; dessgl. in wässrigem Cyankalium. — Es löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether. FIGUIER, HIMLY.

Das Einfachcyangold vereinigt sich zu gleichen Atomen mit andern Cyanmetallen zu *Einfachcyangoldmetallen*, von welchen die der Alkalien farblos und in Wasser löslich sind. Die der schweren Cyanmetalle werden durch Fällung eines schweren Metallsalzes durch Cyangoldkalium erhalten, sind nicht in Wasser löslich, und treten an Alkalien das Cyangold nebst dem Cyan des andern schweren Metalls ab, so dass dessen Oxyd bleibt. ITTNER.

Dreifach-Cyangold? $AuCy^3$. [oder $HCy,AuCy^3$?] — Von K. HIMLY (*Ann. Pharm.* 42, 337) entdeckt. — 1. Man scheidet es aus dem Dreifach-Cyangoldkalium durch eine stärkere Säure ab. — 2. Bequemer: Man fällt in Wasser gelöstes Dreifach-Cyangoldkalium durch überschüssiges salpetersaures Silberoxyd, filtrirt die Flüssigkeit, welche diesen Ueberschufs nebst salpetersaurem Kali hält, ab, wäscht den aus $AgCy,AuCy^3$ bestehenden Niederschlag vollständig mit Wasser aus, zersetzt ihn, in Wasser vertheilt, unter öfterem Umrühren bei mittlerer oder nur sehr schwach erhöhter Wärme (weil sonst Einfach-Cyangold unter gelber Färbung entsteht) durch eine ungenügende Menge von Salzsäure, und lässt das Filtrat im Vacuum neben Vitriolöl und Kalk zur Trockne verdunsten. — 3. Man dampft das Dreifach-Cyangoldkalium mit Kieselflusssäure langsam zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus, filtrirt diesen vom Fluorsiliciumkalium ab, und lässt ihn verdunsten. HIMLY. — Das erhaltene Dreifach-Cyangold ist meistens noch durch ein wenig Einfach-Cyangold gelblich gefärbt; man löse es daher in der kleinsten Menge Wasser oder Weingeist, und lasse das Filtrat an der Luft oder im Vacuum kalt verdunsten, denn in der Wärme entsteht wieder Einfach-Cyangold. HIMLY.

Grofse farblose Blätter und Tafeln, welche 6 At. Krystallwasser halten. HIMLY.

Sie schmelzen schon bei 50°, entwickeln zuerst Blausäure, während ein niedrigeres Cyangold bleibt, dann Cyangas, und lassen Kohlenstoffgold, welches an der Luft leicht zu reinem Gold verbrennt. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Abdampfen im Wasserbade ein Theil als Einfach-Cyangold. — Kochende wässrige Oxalsäure wirkt nicht reducirend. Salpetersaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd fällt beim Erwärmen Einfach-Cyangold, während Cyanquecksilber gelöst bleibt. Aetzsublimat gibt selbst in der Hitze keinen Niederschlag. — Wird an der Luft nicht feucht, löst sich aber in jeder Menge von Wasser, und fast eben so leicht in Weingeist und Aether. HIMLY.

Krystallisirt			HIMLY.
Au	199	60,12	59,89
3Cy	78	23,57	
6Aq	54	16,31	
$AuCy^3,6Aq$	331	100,00	

Zweite Berechnung.		
Au	199	60,12
3Cy	78	23,57
HCy	27	8,16
3Aq	27	8,15
HCy,AuCy + 3Aq	331	100,00

[Da HIMLY blofs die Goldmenge bestimmte, so hat Er noch keineswegs

bewiesen, dass die Verbindung = $AuCy^3 + 6Aq$ ist; wahrscheinlicher möchte sie die Zusammensetzung haben, welche in vorstehender Tabelle unter: Zweite Berechnung gegeben ist. Denn bei der Zersetzung von AgCy,$AuCy^3$ durch HCl muss AgCl+HCy,$AuCy^3$ (eine Goldblausäure) entstehen, und so auch bei den andern Darstellungsweisen. Auch entwickelt die Verbindung, nach HIMLY selbst, beim Erhitzen zuerst Blausäure, nicht Cyan.]

Einfach-Cyangold-Ammoniak. Die Lösung des Einfach-Cyangolds in heifsem wässrigen Ammoniak gibt beim Erkalten viele graue glänzende Blättchen dieser Verbindung, welche ihr Ammoniak sowohl bei gelindem Erwärmen, als bei der Behandlung mit Salzsäure leicht verlieren. CARTY.

Einfach-Cyangold-Ammonium. NH^4Cy,AuCy. — Man mischt die gesättigten wässrigen Lösungen von Einfach-Cyangoldkalium und schwefelsaurem Ammoniak, fällt daraus das schwefelsaure Kali und überschüssige schwefelsaure Ammoniak durch absoluten Weingeist, und lässt das Filtrat zum Krystallisiren verdunsten. — Sehr kleine farblose, wasserfreie Krystalle, von stark metallischem Geschmack. — Sie zerfallen zwischen 200 und 250° in verdampfendes Cyanammonium und zurückbleibendes Cyangold, welches noch die Form der Krystalle hat. HIMLY (*Ann. Pharm.* 42, 342).

	Krystallisirt		HIMLY
NH^4Cy	44	16,36	16,10
Au	199	73,97	73,64
Cy	26	9,67	10,26
NH^4Cy,AuCy	269	100,00	100,00

Dreifach-Cyangoldammonium. $NH^4Cy,AuCy^3$. — Man bringt in blausaures Ammoniak, durch Destillation von Blutlaugensalz mit Salmiak und Wasser dargestellt, Goldoxydhydrat, so lange es sich löst, erwärmt die farblose Flüssigkeit, wobei sich viel Ammoniak entwickelt, verdunstet das Filtrat im Wasserbade, wobei es sich mit einer rostgelben Haut bekleidet, zieht den trocknen Rückstand mit Wasser aus, und lässt das Filtrat freiwillig zum Krystallisiren verdunsten. — Grofse farblose 4- und 6seitige Tafeln. — Sie werden bei 100° unter Verlust von 5,06 Proc. Wasser rothweifs, bei stärkerem Erhitzen unter Verlust von blausaurem Ammoniak gelb, und lassen beim Glühen an der Luft 58,71 Proc. reines Gold. — Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, fast gar nicht in Aether. HIMLY (*Ann. Pharm.* 42, 343).

	Krystallisirt		HIMLY
NH^4Cy	44	12,98	
Au	199	58,70	58,71
3Cy	78	23,01	
2HO	18	5,31	5,06
$NH^4Cy,AuCy^3 + 2Aq$	339	100,00	

Der beim Abdampfen der Lösung (s. oben) sich ausscheidende rostgelbe Körper verpufft schwach beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser, Säuren, Alkalien, Weingeist oder Aether, und ist vielleicht Goldoxyd-Ammoniak. HIMLY.

Einfach-Cyangoldkalium. KCy,AuCy. — Bildet sich vorzüglich beim Auflösen des Einfach-Cyangolds in wässrigem Cyankalium. Aber nach Fürst PETER BAGRATION (*J. pr. Chem.* 31, 367) löst sich auch das durch Eisenvitriol gefällte Gold darin, besonders schnell in der Wärme; selbst eine Goldplatte, vorzüglich da, wo Cyankaliumlösung und Luft zugleich auf sie einwirken. Auch Blutlaugensalz löst Gold auf, jedoch viel weniger selbst bei anhaltender Digestion. [Hierbei ist Luftzutritt, wie ELSNER (*J. pr. Chem.* 37, 333) zeigte, nöthig, und es entsteht zugleich

Kali: $2KCy + Au + O = KCy,AuCy + KO$. Da BAGRATION Cyankalium anwendete, welches cyansaures Kali hielt, so lieferte vielleicht auch dieses Sauerstoff.] — Auch das Goldoxyd, Goldoxydhydrat und Goldoxydammoniak löst sich völlig in wässrigem Cyankalium zu dieser Verbindung. Die Lösung des Goldoxydhydrats erfolgt nach HIMLY unter Wärmeentwicklung. Er nimmt an, dafs hierbei aufser Kali auch cyansaures Kali entsteht, nach folgender Gleichung: $AuO^3 + 3KCy = KCy,AuCy + KCyO^2 + KO$. Daher entwickelt nach HIMLY diese Lösung des Goldoxydhydrats beim Abdampfen Ammoniak, von der Zersetzung des cyansauren Kalis herrührend.

Darstellung. 1. Man sättigt wässriges Cyankalium durch Schütteln mit Einfach-Cyangold, und dampft das gelbe [?] Filtrat zum Krystallisiren ab. ITTNER. — Auf 77 Th. Cyangold nehme man 23 Th. in Wasser gelöstes Cyankalium. HIMLY.

2. Auf 1 Th. zu lösendes Gold löst man 6 Th. Cyankalium in der 2- bis 4fachen Wassermenge. In das auf 38° erwärmte Filtrat bringt man 2 Goldbleche, von welchen das kleinere mit dem —Pol einer 3paarigen Zinkkupfer-Batterie mittelst eines Kupferdraths verbunden ist, und das mehrfach gröfsere mit dem +Pol. Von dem sich am +Pol schnell lösenden Gold setzt sich anfangs blofs ein kleiner Theil in braunen Krystallkörnern am negativen Goldblech ab, an welchem sich zugleich schwache Gasentwicklung zeigt. Nach einigen Stunden ist das Cyankalium mit Cyangold gesättigt, und jetzt setzt sich am —Pol so viel Gold ab, wie sich in gleicher Zeit am +Pol löst. Hierauf filtrirt man und dampft gelinde ab. So liefert ½ Unze Gold in wenigen Stunden gegen 1 Unze Krystalle des Cyangoldkaliums. GLASSFORD u. NAPIER (*Phil. Mag. J.* 25, 61).

3. Man löst Goldoxyd (dargestellt durch Fällen des Chlorgolds mit Bittererde, Lösen des Niederschlags in concentrirter Salpetersäure, und Filtriren durch Musselin in Wasser, welches das Oxyd niederschlägt) in wässrigem Cyankalium. GLASSFORD u. NAPIER.

4. Man löst Knallgold in wässrigem Cyankalium, wobei sich das Ammoniak entwickelt. HIMLY. Das aus der Lösung von 7 Th. Gold in Salpetersalzsäure durch überschüssiges Ammoniak gefällte und gut gewaschene Knallgold wird in die heifse wässrige Lösung von 6 Th. reinem Cyankalium getragen. Die farblose Lösung liefert, wenn sie nicht zu verdünnt ist, schon beim Erkalten Krystalle; die Mutterlauge liefert bei weiterem Abdampfen nur unreines, viel Kali haltendes Salz, daher ist es besser, sie mit überschüssiger Salzsäure abzudampfen, und das bleibende Einfach-Cyangold durch Wasser vom Chlorkalium zu befreien. Das so erhaltene Cyangold lässt sich dann nach 1) in das Cyangoldkalium verwandeln (auf 77 Th. Cyangold 23 Th. Cyankalium). — Die erhaltenen Krystalle werden durch Lösen in der gleichen Menge kochenden Wassers und Krystallisiren gereinigt. Das Krystallisiren beim Erkalten erfolgt sehr rasch; in 10 Minuten sind zolllange Säulen gebildet. HIMLY (*Ann. Pharm.* 42, 160).

Eigenschaften. Farblose (nur nach ITTNER gelbe), durchsichtige grofse Krystalle. Rhombische Octaeder wie beim Schwefel, zu langen Säulen zusammengewachsen. HIMLY. — Weifse perlglänzende Schuppen. MEILLET. — Schmeckt salzig süfslich, hinterher etwas metallisch, HIMLY, metallisch, ITTNER, bitter metallisch GLASSFORD u. NAPIER. — Luftbeständig, HIMLY, auch im Sonnenlichte beständig, JEWREINOV (*J. pr. Chem.* 32, 242). Die Lösung röthet selbst im Lichte nicht die damit befeuchteten Finger. GLASSFORD u. NAPIER.

	Krystallisirt		Himly	Jewreinov	Glassf. u. Nap.
K	39,2	13,51	14,04	13,54	
Au	199	68,57	68,46	67,96	66,54
2Cy	52	17,92		18,47	
KCy,AuCy	290,2	100,00		99,97	

Die Krystalle verändern sich nicht bei 100°; bis zu 130° erhitzt, verlieren sie blofs 0,39 Proc. Wasser, also anhängende Feuchtigkeit, und bei 200° nichts mehr. Himly. Sie verlieren beim Erhitzen kein Wasser. Jewreinov. — Dagegen berechnen Glassford u. Napier nach der Menge des erhaltenen Goldes, dafs die Krystalle 1 At. Wasser halten.

Zersetzungen. Das Salz, bei abgehaltener Luft erhitzt, zerfällt in Cyangas und ein Gemenge von Gold und Cyankalium. Carty (*Phil. Mag. J.* 24, 515). Nur bei heftigem Glühen erfolgt vollständige Zersetzung. Himly. Es verknistert beim Glühen, schmilzt unter Aufbrausen und Cyanentwicklung, überzieht den Platintiegel mit Gold, welches nach dem Behandeln des Rückstandes mit Wasser blofs 11,44 Proc. beträgt, während die Lösung noch Gold hält. Jewreinov (*J. pr. Chem.* 32, 242). — [Auch Platin muss diese Lösung halten.] — Bei heftigem Glühen des Salzes mit gleichviel kohlensaurem Kali erhält man ein Goldkorn, 66,54 Proc. betragend. Glassford u. Napier. — Iod fällt aus der Lösung das Cyangold unter Bildung von Iodkalium und Freimachung von Cyan. Gerdy (*Compt. rend.* 16, 25; *auch J. pr. Chem.* 29, 181). KCy,AuCy + J = AuCy + KJ + Cy. — Mit Vitriolöl erhitzt, entwickelt es Blausäure und lässt nach starkem Glühen Gold und schwefelsaures Kali. Jewreinov. — Seine Lösung, mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, bleibt bei Mittelwärme anfangs klar, und setzt nur allmälig und unvollständig, unter Blausäureentwicklung, Einfach-Cyangold ab. Glassford u. Napier, Carty, Jewreinov. Aber mit Salzsäure eingekocht, zerfällt es völlig in Einfach-Cyangold, nach Himly 87,83, nach Glassford u. Napier 88,5 Proc. betragend, und Chlorkalium. Eben so wirken Schwefelsäure, Salpetersäure, und selbst Oxalsäure, Tartersäure und Essigsäure beim Kochen. Glassford u. Napier. Die Salze des Wismuthoxyds, Zinkoxyds, Bleioxyds und Eisenoxyds fällen aus der Lösung ein Gemenge von Cyangold und einem dieser Oxyde. Ittner. Die wässrige Lösung gibt mit wässrigem Aetzsublimat, ohne alle Blausäureentwicklung, einen blassgelben Niederschlag, der beim Kochen zunimmt, und allmälig die dunkelgelbe Farbe des Einfach-Cyangolds annimmt; die Lösung hält Cyanquecksilber und Chlorkalium, und ist ganz goldfrei. Ittner, Himly. KCy,AuCy + HgCl = KCl + HgCy + AuCy. — Hydrothion-Alkalien zeigen keine Einwirkung. Ittner. — Die wässrige Lösung vergoldet, besonders in der Wärme, auch ohne galvanischen Strom, Kupfer und Silber, die sich darin lösen. Bagration.

Das Salz löst sich in 7 Th. kaltem Wasser, in $\frac{1}{2}$ Th. kochendem, Himly; in 4 Th. kaltem Wasser, in 0,8 Th. kochendem, Glassford u. Napier. Aus der kaltgesättigten Lösung wird es durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure unzersetzt gefällt; auch aus der warm gesättigten wässrigen Lösung durch Weingeist allmälig in sehr glänzenden weifsen undurchsichtigen Schuppen. Glassford

u. Napier. — Es löst sich sehr wenig in Weingeist, etwas mehr in kochendem, um so sparsamer, je wasserfreier es ist. Himly. Es löst sich nicht in Aether. Himly.

Die Lösung ist vorzüglich geeignet zur galvanischen Vergoldung (I, 440). Um aus solchen Vergoldungsflüssigkeiten, wenn sie unwirksam geworden sind, den Rest des Goldes wieder zu gewinnen, dampfe man sie ab, menge den fein gepulverten Rückstand innig mit gleichviel Bleiglätte, schmelze in starker Rothglühhitze, und ziehe aus dem Bleigoldkorn durch warme Salpetersäure das Blei aus, so bleibt das Gold als gelbbrauner lockerer Schwamm. Böttger (*J. pr. Chem.* 36, 169). Bestätigt von Elsner, Redtel, Hessenberg (*J. pr. Chem.* 37, 447; 38, 169 u. 256.)

Dreifach-Cyangoldkalium. $KCy,AuCy^3$. — Man verwandelt 7 Th. Gold in eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung, und trägt diese nach und nach in die heifse concentrirte wässrige Lösung von 8 Th. Cyankalium. Das farblose Gemisch setzt beim Erkalten Krystalle ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. $AuCl^3 + 4KCy = KCy,AuCy^3 + 3KCl$. Himly. (*Ann. Pharm.* 42, 340). Aehnlich verfährt Rammelsberg (*Pogg.* 42, 133).

Grofse farblose Tafeln. Himly. Meillet (*N. J. Pharm.* 3, 443) erhielt beim Abdampfen der 2 gemischten Lösungen weifse perlglänzende Schuppen.

Sie verwittern schnell an der Luft und werden milchweifs, und verlieren im Vacuum, Himly, oder bei 100°, Rammelsberg, all ihr Krystallwasser. Der Rest schmilzt dann zu einer braunen Flüssigkeit, welche unter Cyangasentwicklung einen Theil des Goldes ausscheidet. Rammelsberg. Das Salz geht beim Erhitzen unter Verlust von 2 At. Cyan in KCy,AuCy über. Himly. — Chlor wirkt nur in der Wärme zersetzend, unter Bildung von Chlorcyan. Rammelsberg. Säuren bewirken im gelösten Salze keine Fällung, färben sie jedoch unter Entwicklung von Blausäure gelb. Rammelsberg. Aetzsublimat fällt gelbes Cyangold, Rammelsb.; er gibt keinen Niederschlag, weil das sich bildende $AuCy^3$ in Wasser löslich ist, Himly. [?] Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt beim Kochen einen gelblichen Niederschlag. Himly. — Das Salz löst sich nicht in absolutem Weingeist. Himly. Seine wässrige Lösung dient als bestes galvanisches Vergoldungsmittel. Meillet.

Ueber 100° getrocknet			Rammelsberg	Himly
K	39,2	11,46	11,43	11,47
Au	199	58,15	57,54	57,18
4Cy	104	30,39		
$KCy,AuCy^3$	342,2	100,00		

Die Krystalle enthalten nach Rammelsberg 3,39, nach Himly 3,76 Proc. Wasser. [2 At. Wasser würden 5 Proc. betragen.]

Während Rammelsberg und Himly beim Uebersättigen des Chlorgolds mit Cyankalium das Salz $KCy,AuCy^3$ erhielten, fanden Glassford u. Napier, dass hierbei das Salz KCy,AuCy erhalten werde, und sie geben hierüber folgendes an: Die ersten Mengen von concentrirtem Cyankalium (nach Rodgers bereitet, daher cyansaures Kali haltend), welche man zur kalten concentrirten Chlorgoldlösung fügt, und welche zur Sättigung der überschüssigen Salzsäure und der Salpetersäure dienen, machen starkes Aufbrausen durch Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure. Die weiteren Mengen von Cyankalium zersetzen dann die Chlorgoldlösung nach folgender Gleichung: $AuCl^3 + 4KCy + 4HO = KCy,AuCy + 3KCl + HCy + 2CO^2 + NH^3$. [Dann müsste sich fortwährend Kohlensäure entwickeln.] — Ist aber die

Chlorgoldlösung heifs, so fällt zuerst mit dem Cyangold auch Goldoxyd-Ammoniak nieder, welches sich aber bei weiterem Zusatz von Cyankalium unter Freiwerden von Ammoniak wieder löst.

Cyangoldcalcium. — Der Niederschlag, den blausaurer Kalk in einer Chlorgoldlösung erzeugt, löst sich im Ueberschusse des blausauren Kalks zu einer farblosen Flüssigkeit. SCHEELE.

Einfachcyangold-Mangan, -Zink, -Zinn, -Blei, -Eisen? — Das wässrige Einfach-Cyangoldkalium gibt mit Einfach-Chlormangan kleine Krystalle. GLASSFORD u. NAPIER. — Es fällt Zinkvitriol weifs. GLASSFORD u. NAPIER. — Es gibt mit Einfach-Chlorzinn und Zweifach-Chlorzinn einen gelbweifsen Niederschlag, welcher durch Salzsäure in Blausäure, Chlorzinn und zurückbleibendes Cyangold zersetzt wird. ITTNER. — Es fällt Bleizucker weifs. GLASSFORD u. NAPIER. — Es gibt mit Eisenvitriol einen grünen Niederschlag, ITTNER, einen weifsen, der durch Salpetersäure purpurblau gefärbt wird, GLASSFORD u. NAPIER.

Cyankupfergold? — Das Halbcyankupferkalium *A* fällt das Dreifach-Chlorgold, und das Einfach-Cyangoldkalium fällt die Kupferoxydsalze gelbgrün; Säuren ziehen aus beiden Niederschlägen das Kupfer aus, und lassen das gelbe Cyangold. ITTNER. — Das Einfach-Cyangoldkalium fällt das salpetersaure Kupferoxyd weifs. GLASSFORD u. NAPIER.

Mit salpetersaurem Quecksilber erzeugt das Cyangoldkalium einen gelbweifsen Niederschlag. GLASSFORD u. NAPIER.

Einfach-Cyangoldsilber. AgCy,AuCy. — Das Einfach-Cyangoldkalium gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen käsigen Niederschlag, der AgCy,AuCy zu sein scheint, und nicht ein blofses Gemenge, da er keine gelbliche Farbe zeigt. Beim Behandeln mit Ammoniak lässt er eine weifse Substanz, die sich im Lichte schnell dunkel färbt. HIMLY.

Dreifach-Cyangoldsilber. $AgCy,AuCy^3$. — Durch Fällung des salpetersauren Silberoxyds mit Dreifach-Cyangoldkalium. Der käsige Niederschlag färbt sich im Lichte dunkel, und löst sich in Ammoniak, nicht in Salpetersäure. HIMLY. — Der gelbweifse Niederschlag, welchen GLASSFORD u. NAPIER durch Fällung des Dreifach-Chlorgolds mittelst Cyansilberkaliums erhielten, ist vielleicht ein Gemenge derselben Verbindung mit Chlorsilber. $AuCl^3 + 2(KCy,AgCy) = AgCy,AuCy^3 + AgCl + 2KCl$.

Einfach-Cyanplatin. PtCy. — GM. (*Handb.* Aufl. 2, 2, 1692) entdeckte das Einfach-Cyanplatinkalium; DÖBEREINER (*Pogg.* 37, 546; auch *Ann. Pharm.* 17, 250) stellte daraus das Einfach-Cyanplatin und die Platinblausäure dar; KNOP (*Ann. Pharm.* 43, 111) entdeckte das Salz, welches Er als Anderthalb-Cyanplatinkalium betrachtet, und KNOP u. SCHNEDERMANN (*J. pr. Chem.* 37, 461) lehrten noch mehrere andere hierher gehörige Salze kennen.

Darstellung des Einfach-Chlorplatins. 1. Man erhitzt den Niederschlag, PtCy,HgCy, welchen Einfach-Cyanplatinkalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul liefert, nachdem er durch Auskochen mit Wasser vom salpetersaurem Quecksilberoxydul befreit ist, und damit seine blaue Farbe verloren hat, im getrockneten Zustande in einer kleinen Glasretorte bis zum Glühen. DÖBEREINER (*Pogg.* 37, 546; auch *Ann. Pharm.* 17, 250). Wenn die Luft abgehalten ist, kann man bis zum

schwachen Glühen erhitzen. KNOP u. SCHNEDERMANN. — 2. Man erhitzt über Vitriolöl getrocknetes, Einfach-Cyanplatinkalium mit Aetzsublimat in einer Retorte, bis keine Reaction weiter bemerkt wird, und befreit den Rückstand durch heifses Wasser vom Chlorkalium, hierauf, nach dem Trocknen durch Sublimation vom Kalomel. KNOP u. SCHNEDERMANN. Wohl so: $KCy,PtCy + 2HgCl = KCl + Hg^2Cl + PtCy + Cy$.— 3. Man löst das über Vitriolöl gut getrocknete Einfach-Cyanplatinkalium in Vitriolöl, fügt hierzu wenig Wasser, so dass starke Erhitzung eintritt, und sich das Einfach-Cyanplatin ausscheidet. Bei zu viel Wasser scheidet sich wegen zu geringer Erhitzung nichts aus. Um das diesem Niederschlage anhängende Cyankalium zu entfernen, glüht man es mit Salmiak, wobei Cyanammonium fortgeht, und befreit es dann durch Wasser vom Chlorkalium. KNOP u. SCHNEDERMANN.

Nach 1) grüngelb, DÖBEREINER, RAMMELSBERG; nach 2) gelbgrün; nach 3) im frischen Zustande schwefelgelb, nach dem Trocknen dunkelrostbraun, von muscheligem Bruche, in Splittern mit rothbrauner Farbe durchscheinend, aber beim Zerreiben wieder ein schwefelgelbes Pulver liefernd.

Es verbrennt, an der Luft erhitzt, und lässt 78 bis 79 Proc. Platin. DÖBEREINER. Das nach 3) bereitete lässt blofs 76 Proc. Platin, weil es etwas Chlorkalium hält. KNOP u. SCHNEDERM. — Es löst sich nicht in Wasser, Säuren und Alkalien. DÖBEREINER. Das nach 3) erhaltene frischgefällte, nicht mit Salmiak geglühte, löst sich in Ammoniak und blausaurem Ammoniak, nicht das nach 2) bereitete. KNOP u. SCHNEDERMANN.

Das Einfach-Cyanplatin vereinigt sich mit andern Cyanmetallen.

Pt	99	79,20
Cy	26	20,80
PtCy	125	100,00

Platinblausäure. HCy,PtCy? — Man vertheilt den oben erwähnten, aus Cyanplatinkalium und salpetersaurem Quecksilber erhaltenen Niederschlag in Wasser, leitet Hydrothion hindurch, filtrirt vom Schwefelquecksilber ab, und lässt das Filtrat zum Krystallisiren langsam verdunsten.

Sternförmig vereinigte Nadeln von einem bald goldenen, bald kupfernen Metallglanze. Bei raschem Verdunsten bleibt eine grüngelbe Substanz, welche auf der Oberfläche ebenfalls obige 2 Metallfarben zeigt. Beim freiwilligen Verdunsten der absolut weingeistigen Lösung bleiben Krystalle, mit schönen, chamäleonartigen Farben wechselnd. Die Säure röthet stark Lackmus. — Sie zersetzt sich nicht im Lichte oder beim Erhitzen auf 100°; aber über 100° zerfällt sie in Blausäure und Einfach-Cyanplatin. Dampft man ihre weingeistige Lösung mit wenig Salpetersäure auf einer Glasfläche ab, und erhitzt stark, so bleibt darauf ein sehr schöner Platinspiegel.

Die Platinblausäure zerfliefst an feuchter Luft, löst sich äufserst leicht in Wasser und Weingeist, und vereinigt sich mit den Alkalien zu Einfach-Cyanplatinmetallen. DÖBEREINER.

Das *Zweifach-Cyanplatin*, $PtCy^2$, ist nicht für sich bekannt, kommt jedoch in Verbindung mit Cyanmetallen und Chlormetallen vor

Einfach-Cyanplatin-Ammoniak. $NH^3,PtCy$. — Die Lösung von $2NH^3,PtO$ (III, 738, C, a) mit Blausäure versetzt, gibt unter Bildung von NH^3,HCy einen Niederschlag von NH^3PtCy. REISET (*Compt. rend.* 18, 1102). $2NH^3,PtO + 2HCy = NH^3,PtCy + NH^4Cy + HO$.

Einfach-Cyanplatinammonium. $NH^4Cy,PtCy$. — Man dampft die Lösung des nach 3) bereiteten, frischgefällten (nicht mit Salmiak geglühten) Einfach-Cyanplatins in wässrigem blausauren Ammoniak zum Krystallisiren ab. Da das Cyanplatin 3) etwas Cyankalium hält, so ist den Krystallen etwas Cyanplatinkalium beigemischt.

Lange farblose Nadeln, mit ausgezeichnetem stahlblauem Schiller. Sie verlieren an der Luft sogleich Wasser, unter pomeranzengelber Färbung; über Vitriolöl kalt hingestellt, verlieren sie alles Wasser, bis auf 1 Proc., welches bei 100 bis 120° entweicht. KNOP u. SCHNEDERMANN.

Zweifach-Cyanplatinammonium. $NH^4Cy,PtCy$? — Man behandelt das vorhergehende Salz $NH^4Cy,PtCy$ mit Chlor, ganz auf dieselbe Weise, wie man durch Chlor das Salz $KCy,PtCy$ in das Salz $KCy,PtCy^2$ überführt. Die Lösung liefert schöne kupferglänzende Nadeln, mit einem Stich ins Grünbraune. KNOP u. SCHNEDERMANN. Nach diesen Chemikern ist das Salz Ammoniumplatin-Sesquicyanur = $2NH^4Cy,Pt^2Cy^3 + 5Aq$. s. das damit übereinstimmende Kaliumsalz.

Zweifachchlorplatin-Chlorammonium. $NH^4Cl,PtCy^2$. — Durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in heifser verdünnter Salpetersalzsäure und Abdampfen zum Krystallisiren. — Mit dem entsprechenden Kaliumsalze isomorph. — Es entwickelt beim Erhitzen Salmiak und Cyan, und lässt gelbes Einfachcyanplatin. Es wird durch wässriges Ammoniak stufenweise in die 2 vorhergehenden Verbindungen zurückgeführt. KNOP u. SCHNEDERMANN. (vgl. die entsprechenden Kaliumsalze.

Einfach-Cyanplatinkalium. $KCy,PtCy$. — Bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium oder Cyaneisenkalium mit Platin, daher die Platintiegel durch schmelzende Cyan-Alkalimetalle bedeutend angegriffen werden. GM. — 1. Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Theilen Platinschwamm und Blutlaugensalz in einem Glase oder Tiegel beinah bis zum Glühen (bei zu schwacher Hitze bleibt Blutlaugensalz unzersezt, bei zu starker wird das Platinsalz wieder zerstört), löst die Masse in Wasser, dampft das Filtrat bei gelinder Wärme ab, giefst die warme Flüssigkeit von den etwa gebildeten Krystallen unzersetzt gebliebenen Blutlaugensalzes ab, lässt zum Krystallisiren des Platinsalzes erkalten und reinigt dieses durch Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren sowohl vom Blutlaugensalz, als vom Cyankalium. GM. — 2. Man verwandelt Zweifachchlorplatin durch Erhitzen in Einfachchlorplatin, sättigt mit diesem völlig wässriges Cyankalium, dampft das Filtrat ab, und lässt krystallisiren. KNOP. $PtCl + 2KCy = KCy,PtCy + KCl$. — Da viel Platinsalz in der Chlorkalium haltenden Mutterlauge bleibt, so dampft man sie ab, versetzt sie mit Vitriolöl, welches Salzsäure entwickelt und schleimiges gelbes Einfachcyanplatin fällt, welches beim Einkochen der Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure sich fast vollständig ausscheidet. Dieses wird dann, nach dem Verdünnen mit Wasser, auf das Filter gebracht, mit Wasser gewaschen, in wässrigem Cyankalium heifs gelöst, und gekocht, bis sich kein Ammoniak (vom cyansauren Kali) mehr entwickelt, und zum Krystalli-

siren gebracht. KNOP u. SCHNEDERMANN. — 3. Man fügt zum wässrigen Cyankalium concentrirtes Zweifach-Chlorplatin, erhitzt das Gemisch, bis sich der aus Zweifach-Chlorplatinkalium und Einfach-Cyanplatinkalium gemengte Niederschlag wieder gelöst hat, und lässt krystallisiren. Bei diesem Erhitzen entwickelt sich unter Aufbrausen viel kohlensaures Ammoniak, von dem im Cyankalium enthaltenen cyansauren Kali herrührend. MEILLET (*N. J. Pharm.* 3, 444) — Da hier $PtCl^2$ angewendet wird, so müssen sich auch Cyan oder Zersetzungsproducte desselben entwickeln: $PtCl^2 + 3KCy = KCy,PtCy + 2KCl + Cy$. GM.

Lange Nadeln und dickere rhombische Säulen. *Fig.* 64, ohne die ì- und ì i-Flächen. u' : u = 97°; a : u = 122°. — Blassgelb bei durchfallendem und bei quer auf die Axe der Säulen fallendem reflectirten Lichte, lebhaft blau bei mehr nach der Richtung der Axe auffallendem Lichte. GM.

Bei 200° getrocknet			RAMMELSBERG	Krystallisirt			GM.
K	39,2	20,61	21,00	K	39,2	18,05	17,74
Pt	99	52,05	50,49	Pt	99	45,58	45,22
2 Cy	52	27,34		2 Cy	52	23,94	
				3 Aq	27	12,43	12,40
$KPtCy^2$	190,2	100,00		+3Aq	217,2	100,00	

Die Krystalle verwittern rasch an der Luft, werden undurchsichtig und blass rosenroth; bei 100° verlieren sie 12,4 Proc. Wasser unter erst weifser, dann pomeranzengelber Färbung; bei noch stärkerem Erhitzen wird der Rückstand unter Verlust von noch 0,22 Proc. (im Ganzen 12,62 Proc.) wieder weifs, und schmilzt endlich zu einer grauen und gelben, leicht übersteigenden Masse. GM. Das trockne Salz zersetzt sich bei abgehaltener Luft noch nicht bei 400 bis 600°. KNOP u. SCHNEDERMANN. — Salpetersäure zersetzt das Salz in Salpeter und in eine wasserhelle Gallerte. Mit gleich viel Vitriolöl und mit Wasser abgedampft, bildet es eine gelbe, zähe Masse. Verdünnte Schwefelsäure färbt es pomeranzengelb. GM. — Es löst sich in Vitriolöl ohne Entwicklung von Blausäure; diese Lösung, bis zum Sieden erhitzt, scheidet das Einfachcyanplatin in dicken gelben Flocken aus; dabei entwickelt sich keine Blausäure, sondern ein mit blauer Flamme brennendes Gas, wohl Kohlenoxydgas. Fügt man zu der schwefelsauren Lösung nur so viel Wasser, dass heftige Erhitzung erfolgt, so scheidet sich ebenfalls das Cyanplatin aus; nicht bei zu viel Wasser. KNOP u. SCHNEDERMANN. — Das Salz löst sich reichlich in warmem Wasser, und schiefst daraus beim Erkalten einem grofsen Theil nach sehr schnell an. GM.

Zweifach-Cyanplatinkalium. KCy,PtCy? — Nach KNOP *Kaliumplatinsesquicyanür* = $2KCy,Pt^2Cy^3$. — Beim Einleiten von Chlorgas in eine gesättigtere Lösung des vorigen Salzes setzen sich bald feine kupferrothe Nadeln ab; sobald die Flüssigkeit hierdurch gesteht, hört man mit dem Zuleiten von Chlorgas auf, sonst werden sie wieder zerstört. Man lässt die Nadeln auf dem Trichter abtröpfeln, presst sie zwischen Papier stark aus, löst sie in möglichst wenig heifsem Wasser, dem wenig Salzsäure zugefügt ist, damit diese das anhängende kohlensaure und cyansaure Kali zersetze, welches in der Wärme dieses Salz zum vorigen reduciren würde, und erkältet zum Krystallisiren. Man kann weder mit Wasser waschen, welches zu viel löst,

noch mit Weingeist, welcher die Mutterlauge fällt. KNOP. — Wenn das hierbei angewendete Einfach-Cyanplatinkalium nur mit sehr wenig kohlensaurem Kali verunreinigt ist, so darf man durch seine kalt gesättigte Lösung auch überschüssiges Chlor hindurchgehen lassen; aber bei mehr kohlensaurem Kali bildet sich unterchlorigsaures Kali, welches auf das Platinsalz zersetzend zu wirken scheint. Statt des Chlors kann man auch Brom oder, bei grofser Vorsicht, Salpetersalzsäure anwenden. KNOP u. SCHNEDERMANN. — Die Gleichung für die Bildung dieses Salzes ist wohl folgende: $3KPtCy^2 + 2Cl = 2KPtCy^3 + KPtCl^2$.

Kupferrothe, zusammengefilzte feine Nadeln; unter dem Mikroskop platte 4seitige Säulen, welche das Licht mit blassgrüner Farbe durchfallen lassen, wie sich dieses im Sonnenlichte mit blofsen Augen wahrnehmen lässt. KNOP.

Krystallisirt	Berechnung. Nach GM.			Berechnung. Nach KNOP		KNOP
K	39,2	16,12	2 K	78,4	17,37	17,55
Pt	99	40,71	2 Pt	198	43,86	43,45
6 C	36	14,80	10 C	60	13,29	14,33
3 N	42	17,27	5 N	70	15,51	
3 Aq	27	11,10	5 Aq	45	9,97	10,36
KCy,PtCy²+3Aq	243,2	100,00	2KCy,Pt²Cy³+5Aq	451,4	100,00	

Die Menge des von KNOP gefundenen Kaliums, Platins und Wassers ist KNOP's Formel günstiger, aber die des Kohlenstoffs der von mir vorgeschlagenen, für welche auch die gröfsere Einfachheit spricht, so wie der Umstand, dass Verbindungen von 2 At. Platin mit 3 At. eines Salzbildners nicht vorzukommen pflegen. Auch GERHARDT (*N. J. Pharm.* 10, 223) erklärt sich gegen KNOP's Formel.

Das Salz verliert im Vacuum über Vitriolöl schon bei Mittelwärme Krystallwasser, schwärzt sich und zeigt sich dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich. Beim Erhitzen schwärzt es sich zuerst unter Entwicklung von Cyan, wird dann gelbweifs, und schmilzt endlich zu einer braunen Masse. Beim Glühen mit der dreifachen Menge Salmiak lässt es Platin und Chlorkalium, frei von Cyankalium. Es wird durch erhitztes Vitriolöl zerstört, unter Abscheidung eines gelblichen Pulvers, welches beim Glühen Cyan entwickelt, und einen Rückstand lässt, der Platin und Kalium hält. Mit kalter concentrirter Salzsäure wird es zuerst pomeranzengelb, dann farblos, aber beim Erwärmen wieder kupferroth. Durch Digestion mit wässrigem kohlensauren Kali wird dieses Salz wieder zu Einfach-Cyanplatinkalium reducirt. KNOP. $2(KCy,PtCy^2) + 2KO = 2(KCy,PtCy) + KCy + KCyO^2$. GM. — Auch Ammoniak bewirkt bei richtigem Verhältniss diese Reduction. KNOP. — Das Salz löst sich sehr leicht und ohne Farbe in Wasser; aber diese Lösung abgedampft und erkältet, liefert wieder die rothen Nadeln. In Weingeist löst es sich nicht. KNOP.

Zweifachcyanplatin-Chlorkalium. $KCl,PtCy^2$. — Man löst das vorhergehende Salz in fast kochender verdünnter Salpetersalzsäure, dampft die Lösung im Wasserbade zum Krystallisiren ab, befreit die erhaltenen grofsen Krystalle von den beigemengten Krystallen des Chlorkaliums mechanisch, und reinigt sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren. KNOP u. SCHNEDERMANN. — [Bei der Bildung dieser Krystalle muss Cyan frei oder durch die Salpetersalzsäure zersetzt werden: $KPtCy^3 + Cl = KCl,PtCy^2 + Cy$. Woher kommt das KCl?]

Sehr grofse farblose Krystalle des 1- und 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 121, entweder an den Kanten zwischen u und v (mit der Fläche n), zwi-

schen v und u nach hinten (mit der Fläche w) und zwischen v und unterem y (mit der Fläche x) abgestumpft; — oder an der Kante zwischen u und v mit der Fläche n bis zum Verschwinden der Fläche u, und aufserdem an der Ecke zwischen y, v und hinterem u (mit der Fläche z) abgestumpft. y : u = 112° 30′; y : v = 102° 45′; u : v = 103°; u : n = 144° 30′; v : n = 137°; v : w = 123°; y : z = 134°. NAUMANN (*J. pr. Chem.* 37, 465). — Die Krystalle verwittern sehr rasch, und verlieren ihr Krystallwasser, 7,86 Proc. (2 At.) betragend, schon bei gelinder Wärme vollständig, entwickeln dann bei stärkerem Erhitzen Cyan, und lassen nach schwachem Glühen ein Gemenge von Chlorkalium und Einfachcyanplatin, nach starkem von Chlorkalium und metallischem Platin. — Das Salz, in Wasser gelöst, lässt sich durch Zink, oder hindurchgeleitete schweflige Säure, oder durch Ammoniak in das vorhergehende Salz, und in das Salz KCy,PtCy zurückführen. KNOP u. SCHNEDERMANN. — Reduction zu den vorhergehenden Salzen nach GM.: *a.* Durch Zink: $2(KCl,PtCy^2) + Zn = KCy,PtCy^2 + PtCy + KCl + ZnCl$. Und: $KCl,PtCy^2 + Zn = KCy,PtCy + ZnCl$. — *b.* Durch schweflige Säure: $2(KCl,PtCy^2) + SO^2 + 2HO = KCy,PtCy^2 + PtCy + KO,SO^3 + 2HCl$. Und: $KCl,PtCy^2 + SO^2 + HO = KCy,PtCy + SO^3 + HCl$. — Nach KNOP u. SCHNEDERMANN ist die erste Gleichung bei der schwefligen Säure: $3(KCl,PtCy^2) + 2SO^2 + 3HO = 2KCy,Pt^2Cy^3 + PtCy + KO,2SO^3 + 3HCl$; die zweite Gleichung stimmt mit der obigen überein.

	Getrocknet		KNOP u. SCHNEDERM.
K	39,2	17,38	18,32
Cl	35,4	15,69	15,26
Pt	99	43,88	43,15
2 Cy	52	23,05	
KCl,PtCy²	225,6	100,00	

Cyanplatinmagnium. $MgCy,PtCy^2$? — Rothe zarte quadratische Säulen, welche nach gewissen Richtungen einen prachtvollen grünlichgelben Metallglanz zeigen, und in der Richtung der Axe mit karminrother, senkrecht darauf mit blutrother Farbe durchsichtig sind. Im polarisirten Lichte der dichroskopischen Lupe werfen die Seitenflächen das Licht mit grünem Metallglanz zurück, und die Endflächen mit dunkelem Lasurblau. HAIDINGER (*Pogg.* 68, 302). — Die Krystalle, auf einer ganz glatten Spiegelfläche mit einem glatten Messer zerdrückt, geben ein karminrothes, spiegelglatt aufgestrichenes Pulver, und diese glatte Fläche gibt in der dichroskopischen Lupe im unteren Bilde das Lasurblau, welches beim Befeuchten mit Wasser sogleich verschwindet; nach dem Verdunsten dieses Wassers hat sich eine glänzende metallisch grüne Schicht gebildet, bei durchfallendem Lichte karminroth, und im Dichroskop ein gelbgrünes oberes und ein blaugrünes metallglänzendes unteres Bild liefernd. Die Lösung dieser Krystalle in Wasser ist farblos. GOTTLIEB (*Ebendas.*). — Nach QUADRAT, welcher diese Krystalle entdeckte, sind sie $Mg^5Pt^6Cy^{11}$; aber nach den Farbenverhältnissen zu schliefsen, entspricht es KNOP's Kaliumplatinsesquicyanür.

Die Lösung des Einfach-Cyanplatinkaliums gibt mit den Salzen des *Wismuthoxyds* einen weifsen pulvrigen, — des *Zinkoxyds*, *Zinnoxyduls* und *Zinnoxyds* einen geringen weifsen, — des *Bleioxyds* keinen, — des *Eisenoxyduls* einen starken blauweifsen, — des *Eisenoxyds* erst nach einiger Zeit einen braunrothen, — und des *Kupferoxyds* einen sehr starken grünblauen Niederschlag. GM.

Die Lösung des Zweifach-Cyanplatinkaliums fällt die *Kupferoxydsalze* grünweifs. KNOP.

Cyanplatinzink-Ammoniak. $NH^3 + ZnCy,PtCy + HO$. — Mit Ammoniak übersättigtes wässriges Chlorzink liefert mit Einfach-Cyanplatinkalium grofse, sehr blass gelbgrüne Krystalle. Sie verwittern etwas über Vitriolöl, zersetzen sich an der Luft noch unter

der Glühhitze, indem sie mit schwachem Rauch verglimmen, und 67,6 Proc. eines Gemenges von Zinkoxyd und Platin lassen. Knop u. Schnedermann.

Cyanplatinkobalt-Ammoniak. $NH^3 + CoCy,PtCy$. — Aus der Lösung des Chlorkobalts in einem Gemisch von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak fällt Einfach-Cyanplatinkalium ein fleischrothes Krystallpulver. Dieses verliert bei 120° wenig Ammoniak, bei 160° nur einige Procente, färbt sich bei starker Hitze unter weiterem Ammoniakverlust schön blau, verglimmt dann bei anfangender Glühhitze langsam, und lässt 64,22 Proc. eines Gemenges von Kobaltoxydoxydul und Platin. Knop u. Schnedermanm.

Cyanplatinnickel-Ammoniak. — *a. Trocknes.* $NH^3+NiCy,PtCy$. Aus einem verdünnten Gemisch der Lösung von Nickeloxydulhydrat in Ammoniak und von überschüssigem Einfach-Cyanplatinkalium scheidet sich in 12 Stunden die gewässerte Verbindung *b* in Nadeln ab; die farblose Mutterlauge, mit überschüssigem Nickeloxydul-Ammoniak gemischt, setzt die wasserfreie Verbindung als ein blassviolettes körniges Krystallpulver ab, welches beim Erhitzen lebhaft roth wird, dann zu 68,35 Proc. eines Gemenges von Platin und Nickeloxydul verbrennt.

b. Gewässertes. $NH^3 + NiCy,PtCy + HO$. — Violette Nadeln, welche beim Glühen 66,04 Proc. Nickeloxydul und Platin lassen. Knop u. Schnedermann.

Cyanplatinkupfer-Ammoniak. $NH^3 + CuCy,PtCy,HO$. — Das Gemisch von wässrigem Einfach-Cyanplatinkalium und dem mit Ammoniak übersättigten salpetersauren Kupferoxyd liefert nach einigen Stunden dunkelblaue Nadeln. Diese färben sich über Vitriolöl schnell hellblau; bei 140° färben sie sich unter Verlust von 11,94 Proc. Wasser und Ammoniak grün. Knop u. Schnedermann.

	Krystallisirt		Knop u. Schned.
Cu	32	15,31	15,14
Pt	99	47,37	46,60
2 Cy	52	24,88	
NH^3	17	8,13	} 11,94
HO	9	4,31	
$NH^3+CuCy,PtCy+Aq$	209	100,00	

Einfach-Cyanplatinquecksilber. $HgCy,PtCy$. — Einfach-Cyanplatinkalium gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dicken smalteblauen Niederschlag. Gm. Dieser unter geringer Salpetergasentwicklung erfolgende Niederschlag ist eine Verbindung von Einfach-Cyanplatinquecksilber mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches sich nicht durch Waschen mit kaltem, Salpetersäure haltenden Wasser entziehen lässt, aber durch Kochen mit reinem Wasser, welches die weifse Verbindung $HgCy,PtCy$ lässt. Dieselbe lässt sich durch Uebergiefsen mit kaltem salpetersauren Quecksilberoxydul in einigen Stunden wieder in die blaue Verbindung verwandeln; aber beim Erhitzen damit wird sie wieder weifs, bis das Wasser verdampft ist, wobei sich der Rückstand erst blau, dann bei stärkerem Erhitzen ziegelroth färbt. Döbereiner.

Die *weiſse* Verbindung, in einer Röhre erhitzt, zerfällt in Cyangas, Quecksilber und ungefähr 48 Proc. Cyanplatin; auf einem Blech erhitzt, verbrennt sie, ohne zu verpuffen, unter Glühen, und lässt 38 Proc. schwammiges Platin von groſser Zündkraft. Sie wird durch Hydrothion in Schwefelquecksilber und Platinblausäure zersetzt. Sie löst sich in heiſser Salzsäure, ohne Entwicklung von salpetriger Säure oder Blausäure, zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche durch Kali gelb gefällt wird [also vielleicht Aetzsublimat und Platinblausäure hält], und beim Abdampfen zur Trockne einen stellenweise gelb, roth und blau gefärbten Rückstand lässt, der bei starkem Erhitzen in Aetzsublimat, Blausäure und Einfachcyanplatin zerfällt. — Kalilauge oder Barytwasser bilden unter Ausscheidung von Quecksilberoxyd eine Lösung von Cyanplatin-Kalium oder -Baryum. Döbereiner.

Der *blaue* Niederschlag verpufft bei starkem Erhitzen auf einem Blech unter Funkensprühen und Zischen. Er löst sich in heiſser Salzsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure und Blausäure zu einer fast farblosen Flüssigkeit, weder durch Salmiak, noch durch Weingeist fällbar. Bei der Behandlung mit wässrigen fixen Alkalien lässt er ein Gemenge von Quecksilber-Oxyd und -Oxydul. Döbereiner (*Pogg.* 37, 545; auch *Ann. Pharm.* 17, 250).

Auch das Zweifach-Cyanplatinkalium gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dunkelblauen Niederschlag, Knop, der wohl mit dem eben beschriebenen übereinkommt.

Mit Aetzsublimat gibt Einfach-Cyanplatinkalium einen weiſsen Niederschlag, Gm., und auch Zweifach-Cyanplatinkalium fällt die Quecksilberoxydsalze weiſs, Knop.

Einfach- und Zweifach-Cyanplatinsilber? — Einfach-Cyanplatinkalium gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weiſsen, käsigen, sich nicht im Lichte schwärzenden Niederschlag. Gm. Auch Zweifach-Cyanplatinkalium fällt die Silberlösung weiſs. Knop.

Einfachcyanplatinsilber-Ammoniak. $NH^3 + AgCy,PtCy$. — Das wässrige Gemisch des Einfach-Cyanplatinkaliums mit in Ammoniak gelöstem kohlensauren oder salpetersauren Silberoxyd setzt nach einigen Stunden farblose oder sehr blass fleischfarbige Nadeln ab. Sie entwickeln beim Erhitzen, unter gelber Färbung, Ammoniak mit Cyan, und lassen endlich Silber und Platin. — Sie färben sich in einem Strome von Chlorgas, unter Beibehaltung ihrer Gestalt, erst grün, dann blau, dann schwarz, doch wird hierbei nur ein geringer Theil zersetzt. — Sie lösen sich nicht in Wasser und nur langsam in einer groſsen Menge von wässrigem Ammoniak. Durch kochende concentrirte Mineralsäuren werden sie weder gelöst, noch zersetzt. Knop u. Schnedermann.

			Knop u. Schnederm.
NH^3	17	6,16	7,10
Ag	108	39,13	39,02
Pt	99	35,87	35,40
2 Cy	52	18,84	18,76
$NH^3+AgCy,PtCy$	276	100,00	100,28

Einfach-Cyanpallad. PdCy. — 1. Man kocht Palladoxydul mit wässrigem Cyanquecksilber. Wollaston. — 2. Man fällt ein

Palladoxydulsalz durch Cyanquecksilber; bei verdünnter Lösung erfolgt die Fällung erst nach einiger Zeit. WOLLASTON. Bei Ueberschuss von Säure erfolgt keine Fällung. BERZELIUS.

Blass gelbweifses Pulver. WOLLASTON. — Es lässt beim Glühen Pallad. — Das nach 2) aus salpetersaurem Palladoxydul gefällte Cyanpallad verpufft nach WOLLASTON in der Hitze wie Schiefspulver, nach BERZELIUS, weil es salpetersaures Palladoxydul gebunden enthält.

Zweifach-Cyanpallad. $PdCy^2$. — Zweifach-Chlorpalladiumkalium (III, 784), mit Wasser angerührt, und mit Cyanquecksilber versetzt, gibt einen blass rosenrothen flockigen Niederschlag, der sich jedoch allmälig, unter Entwicklung von Blausäuregeruch, heller färbt. BERZELIUS (*Pogg.* 13, 461).

Einfachcyanpallad-Ammoniak. $NH^3,PdCy$. — 1. Die Lösung eines Palladoxydulsalzes in Ammoniak, bis zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, aber nicht bis zur gelben Färbung abgedampft, gibt mit Cyanquecksilber nach einigen Augenblicken farblose perlglänzende Krystallschuppen. BERZELIUS (*Pogg.* 13, 460). (Früher für Cyanpallad angesehen.) — 2. Das Einfachcyanpallad löst sich, bis auf unbedeutende Flocken, unter Wärmeentwicklung in wässrigem Ammoniak. Aus der Lösung schiefst die Verbindung reichlich in Nadeln an. 79,3 Th. (1 At.) Cyanpalladium absorbiren in 2 Tagen nur 11,3 Th. (ungefähr $^2/_3$ At.) trocknes Ammoniakgas. — Die Nadeln verändern sich im getrockneten Zustande nicht bei 120°. — Mit Wasser erhitzt, lösen sie sich, unter Entwicklung einer Spur Ammoniak, theilweise auf, und schiefsen beim Erkalten wieder an. Sie lösen sich leicht in Ammoniak, und scheiden sich bei Zusatz von warmer Salzsäure unverändert ab, während überschüssige Salzsäure Cyanpallad fällt. FEHLING (*Ann. Pharm.* 39, 119).

		FEHLING
Pd	53,3	54,78
Cy	26	
N	14	
H^3	3	3,22
$NH^3,PdCy$	96,3	

Einfach-Cyanpalladkalium. $KCy,PdCy$. — Die Lösung des Einfachcyanpallads in wässrigem Cyankalium, filtrirt und abgedampft, liefert wasserhelle dünne rhombische Säulen, mit Winkeln der Seitenkanten von 108 und 72°, oft an den scharfen Seitenkanten abgestumpft, wodurch 4 Kanten von 126° entstehen. Die Krystalle verknistern bei gelindem Erhitzen, und schmelzen dann unter Aufbrausen. GM. (*Handb.* Aufl. 2, 2, 1693). — Das Salz krystallisirt bald in wasserhellen Blättchen, welche bei längerem Erhitzen auf 200° 6,14 Proc. (1 At.) Wasser verlieren, bald in Säulen, welche schnell oberflächlich verwittern, und bei 150° 17,64 Proc. (3 At.) Wasser verlieren.

	Entwässert		RAMMELSBERG
K	39,2	27,13	27,74
Pd	53,3	36,88	36,16
2 Cy	52	35,99	
$KCy,PdCy$	144,5	100,00	

Iridblausäure. — Verhält sich der Platinblausäure ähnlich. Döbereiner (*Pogg.* 37, 548).

Cyaniridkalium. — Man glüht ein Gemenge von Blutlaugensalz und Iridpulver längere Zeit gelinde in einem Glaskolben, zieht die zusammengesinterte Masse mit heifsem Wasser aus, filtrirt von Kohle, Eisen und Irid ab, und erhält durch Abdampfen zuerst Krystalle vom Blutlaugensalz, dann vom Iridsalz.

Wasserhelle 4seitige Säulen, meistens Zwillingskrystalle mit einspringenden Winkeln an den Endflächen. Die Krystalle sind wasserfrei, verknistern stark beim Erhitzen, schwärzen sich, und schmelzen bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Irid, welches das Glasgefäfs oft mit einem Metallspiegel bekleidet. Sie lösen sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung nichts. Wöhler u. Booth (*Pogg.* 31, 167).

Das Salz wird unvollständig zersetzt durch Glühen an der Luft, durch Abdampfen mit Salpetersalzsäure, und beim Darüberleiten von Chlorgas. In einem Strome von salzsaurem Gas erhitzt es sich unter graugrüner Färbung; aber auch bei fortgesetztem Darüberleiten erfolgt nur eine unvollständige Zersetzung, daher sich bei nachherigem Durchleiten von Wasserstoffgas in der Hitze viel Ammoniak bildet, und hierauf Wasser, unter Blausäuregeruch, noch unzersetztes Salz auszieht. Die grüne Färbung durch salzsaures Gas, so wie durch Chlorgas und Salpetersalzsäure, rührt wohl von gebildetem Einfachchloririd her, und spricht dafür, dass das Salz *Einfach*cyanirid hält. Das Salz ist wasserfrei. Seine wässrige Lösung gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelbweifsen Niederschlag, welcher beim Glühen in einer Retorte ein graues Pulver, vielleicht Einfachcyanirid, lässt, welches beim Glühen an der Luft schwarz wird. Rammelsberg (*Pogg.* 42, 139).

	Krystallisirt		Rammelsberg
2 K	78,4	30,69	32,89
1 Ir	99	38,77	35,6
3 Cy	78	30,54	
2KCy,IrCy	255,4	100,00	

Cyansäure. — C^2NH,O^2.

Wöhler. *Gilb.* 71, 95; 73, 157. — *Pogg.* 1, 117; 5, 385. — *Ann. Pharm.* 45, 351.
Liebig. *Kastn. Arch.* 6, 145. — *Schw.* 48, 376. — *Pogg.* 15, 561 u. 619.
Liebig u. Wöhler. *Pogg.* 20, 369; auch *Mag. Pharm.* 33, 137.

Acide cyanique. Eine Zeit lang auch *cyanige Säure.* — Sie wurde 1818 von Vauquelin bemerkt, dann 1822 von Wöhler bestimmter dargethan und erforscht.

Bildung. 1. Beim Glühen von kohlensaurem Kali in einem Strom von Cyangas, oder beim Glühen desselben mit Cyanquecksilber entsteht cyansaures Kali. Wöhler. — 2. Beim Sättigen eines wässrigen fixen Alkalis mit Cyangas bildet sich cyansaures Alkali (IV, 308). Wöhler. — 3. Beim Zusammenbringen von Cyan mit Bleihyperoxyd entsteht, wie schon Gay-Lussac vermuthete, Cyansäure. Döbereiner. — 4. Beim Erhitzen eines Gemenges von trocknem Blutlaugensalz und Braunstein an der Luft entsteht cyansaures Kali. Wöhler. —

5. Eben so beim Erhitzen von Salpeter mit Blutlaugensalz oder mit Cyanquecksilber, oder beim Entzünden eines Gemenges von Salpeter mit überschüssiger Blutkohle. WÖHLER. — 6. Auch beim Schmelzen von Cyankalium mit Bleioxyd. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 41, 289). — 7. Auch entsteht es beim Schmelzen von Melam oder etwas überschüssigem Ammelin mit Kalihydrat. LIEBIG (*Pogg.* 34, 584). — 8. Beim Glühen des harnsauren Quecksilberoxyds, WÖHLER, oder beim Erhitzen von Harnsäure mit Braunstein und Vitriolöl entwickelt sich der Dampf der Cyansäure. DÖBEREINER (*Gilb.* 74, 421). — 9. Bei der Destillation der Cyanursäure, $C^6N^3H^3O^6$, durch Spaltung ihres Atoms in 3 At. Cyansäure. WÖHLER. — 10. Bei der Zersetzung des Harnstoffs durch salpetersaures Silberoxyd. LIEBIG (IV, 294, oben).

Darstellung. 1. Man erhitzt, zuvor entwässerte, Cyanursäure, $C^6N^3H^3O^6$, in einer kleinen Retorte bis zum anfangenden Glühen, und verdichtet den Cyansäuredampf in einer mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage. WÖHLER (*Pogg.* 15, 623), LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 20, 383). — 2. Man leitet trocknes salzsaures Gas über trocknes cyansaures Silberoxyd, und lässt den entwickelten Cyansäuredampf aus der Röhre in eine erkältete Vorlage übergehen. Leitet man zu viel salzsaures Gas hindurch, so zersetzt dieses die Cyansäure in Salmiak und kohlensaures Gas. WÖHLER (*Pogg.* 5, 386).

Eigenschaften. Nach 1) farblose dünne Flüssigkeit, durch einige Flocken von Cyamelid getrübt; sehr flüchtig; röthet stark Lackmus; riecht höchst durchdringend stechend, dem Eisessig und etwas der schwefligen Säure ähnlich; der Dampf reizt die Augen zu starkem Thränen, und verursacht an den Händen heftiges Beifsen, und ein Tropfen der Säure erzeugt augenblicklich unter heftigen Schmerzen eine weifse Blase. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 15, 623; 20, 383).

Berechnung nach WÖHLER's Analyse des cyansauren Silberoxyds.

2 C	12	27,91
N	14	32,56
H	1	2,32
2 O	16	37,21
C^2NH,O^2	43	100,00

Hiernach wäre die Cyansäure ein saures Aldid des Kerns Blausäure; nach der Radicaltheorie wird sie als *Cyansäurehydrat*, HO,CyO, d. h. als die Verbindung einer hypothetisch trocknen Cyansäure, CyO, mit 1 At. basischem Wasser betrachtet.

Zersetzungen. 1. Die Säure für sich verwandelt sich von selbst, um so rascher, und unter um so stärkerer Erhitzung, je weniger kalt sie gehalten wird, in das mit ihr polymere Cyamelid (unlösliche Cyanursäure). Bei 0° verwandelt sie sich in einer Stunde, ohne Explosion, in schneeweifses, trocknes, hartes Cyamelid; wird sie dagegen aus der Kältemischung genommen, so dass sie die gewöhnliche Temperatur annimmt, so wird sie bald milchig getrübt, fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, und wird immer heifser, bis zur Explosion, wodurch der Brei herausgeschleudert wird, der dann vollends in Cyamelid übergeht. Die ganze Umwandlung erfolgt bei Mittelwärme in 5 Minuten; eben so schnell bei verstärktem äufseren Drucke, wie bei gewöhnlichem. Der mit einem unthätigen Gase gemengte Cyansäuredampf scheint sich lange Zeit unverändert zu erhalten. LIEBIG u. WÖHLER. — 2. Die mit Wasser gemischte Säure zerfällt bei Mittelwärme in kurzer Zeit von selbst in 2 At. Kohlensäure und 1 At.

Ammoniak, wobei die saure Reaction der Flüssigkeit in die alkalische übergeht, und sich der Geruch nach Ammoniak einstellt. Wöhler. $C^2NHO^2 + 2HO = 2CO^2 + NH^3$. Während ein Theil der Cyansäure auf diese Weise 2fachkohlensaures Ammoniak liefert, bemächtigt sich ein zweiter, unter Austreibung der Kohlensäure mit Aufbrausen, des Ammoniaks, und bildet cyansaures Ammoniak, welches beim Abdampfen zu Harnstoff wird; ein dritter Theil der Säure scheidet sich, in Cyamelid verwandelt, in weifsen Flocken ab. Auch bei dieser Zersetzung tritt Wärmeentwicklung ein. Liebig u. Wöhler. — Bei 0° hält sich die wässrige Säure, wenn man sie durch Zusammenbringen von Cyansäuredampf mit Eis in einem mit Eis umgebenen Gefäfse darstellt, fast unverändert, und entwickelt nur wenige Blasen von Kohlensäure. Liebig u. Wöhler. — Gröfsere Mengen von Wasser halten die Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak auf; die Gegenwart einer stärkeren Säure, vermöge deren Affinität zum Ammoniak, beschleunigt sie. Wöhler. — Der Cyansäuredampf lässt sich nicht entzünden. Liebig u. Wöhler. — 3. Hydrothion wirkt auf die wässrige Säure zersetzend. Liebig.

Verbindungen. A. Mit *Wasser*. — *Wässrige Cyansäure*. — Der Cyansäuredampf wird sehr rasch von Wasser und von Eis, welches dabei schmilzt, absorbirt. Man kann daher den Cyansäuredampf, durch Erhitzen der Cyanursäure oder des scharf getrockneten cyansauren Silberoxyds (vgl. IV, 446) erhalten, zu wenig Wasser oder Eis leiten, welches sich in einem mit Eis umgebenen Gefäfse befindet; oder man kann zu in eiskaltem Wasser vertheiltem cyansauren Silberoxyd unter beständigem Schütteln eine zur Zersetzung des Salzes unzureichende Menge von Hydrothiongas leiten, und schnell filtriren. Liebig. — Diese wässrige Säure ist wasserhell, röthet Lackmus, schmeckt sauer und riecht noch durchdringend nach Cyansäure. Sie verwandelt sich bald in Kohlensäure und Ammoniak, um so langsamer, je verdünnter und kälter.

B. Mit *Salzsäure*. — *Salzsaure Cyansäure?* — C^2NHO^2,HCl oder C^2AdCl,O^2? — Leitet man über gut getrocknetes cyansaures Kali in einer langen Röhre trocknes salzsaures Gas, so destillirt unter starker Wärmeentwicklung eine farblose Flüssigkeit über. Hierbei entsteht immer zugleich Cyamelid, welches beim Auflösen des Chlorkaliums in Wasser zurückbleibt, und wenn man das cyansaure Kali nicht kühl hält, so erhält man, statt des Destillats, blofs Cyamelid und Salzsäure. Cyansaures Silberoxyd scheint sich noch besser zur Darstellung zu eignen. Wöhler. [Aber Liebig stellt mit salzsaurem Gas und cyansaurem Silberoxyd die Cyansäure dar (IV, 446.)]

Wasserhelle Flüssigkeit, an der Luft stark rauchend, heftig nach Cyansäure und Salzsäure riechend.

			Wöhler
C^2NHO^2	43	54,16	
H	1	1,26	
Cl	35,4	44,58	44,04 bis 45,0
C^2NHO^2,HCl	79,4	100,00	

Wöhler hatte die Verbindung vor der Analyse durch Darüberleiten von Wasserstoffgas von aller frei anhängenden Salzsäure befreit, und so fand Er eine constante Zusammensetzung.

Die Flüssigkeit hält sich in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 0° unverändert, und erstarrt bei Mittelwärme erst in einigen Tagen zu einer Krystallmasse, die aus Salmiak und Cyamelid besteht, wäh-

rend sich höchst comprimirtes kohlensaures und salzsaures Gas entwickelt hat. WÖHLER. [Für diese Zersetzung lässt sich keine Gleichung finden, falls nicht Feuchtigkeit im Spiel war.] — Beim Erwärmen in offenen Gefäſsen zerfällt sie in Cyamelid und salzsaures Gas. — In Wasser löst sie sich sogleich als Salmiak unter heftiger Entwicklung von Wärme und kohlensaurem Gas. $C^2NHO^2,HCl + 2HO = NH^4Cl + 2CO^2$. Daher fängt sie an feuchter Luft oder beim Daraufhauchen sogleich zu brausen an, bis eine feste Salzmasse von Salmiak übrig ist. — Mit Weingeist zersetzt sie sich sogleich unter starker Wärmeentwicklung in Salzsäure und Cyanursäure-Aether. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 45, 357). — Unter Cyanursäure-Aether versteht WÖHLER die gepaarte Verbindung $C^4H^5O,C^4N^2H^3O^5$; also: $2(C^2NHO^2,HCl) + C^4H^6O^2 = C^4H^5O,C^4N^2H^3O^5 + 2HCl$.

C. Mit *Salzbasen* zu *cyansauren Salzen*, *Cyanates*. — Man erhält sie theils nach den bei der Bildung der Cyansäure angegebenen Weisen, theils durch Zusammenbringen der wässrigen Säure mit einer Basis, theils durch Fällung des wässrigen cyansauren Kalis oder Baryts mittelst eines schweren Metallsalzes. WÖHLER. Hierbei fällt jedoch nach HAIDLEN u. FRESENIUS statt des cyansauren Metalloxyds in einigen Fällen kohlensaures nieder, z. B. bei Bleisalzen und Zinksalzen. — Manche cyansaure Salze, wie die des Silberoxyds und Quecksilberoxyduls, im trocknen Zustande erhitzt, entwickeln unzersetzte Cyansäure, nebst Kohlensäure und Stickgas; andere, wie die der fixen Alkalien, bleiben selbst beim Glühen unzersetzt, auſser bei Gegenwart von Feuchtigkeit, durch welche das Salz bei schwachem Erhitzen in kohlensaures Ammoniak und kohlensaures fixes Alkali und paracyanartige Materie zersetzt wird; schon wiederholtes Lösen in Wasser und Abdampfen reicht zur Bewirkung dieser Zersetzung hin. $C^2NKO^2 + 3HO = KO + NH^3 + 2CO^2$. — Im galvanischen Strome gibt der wässrige cyansaure Baryt am +Pol nichts als Sauerstoffgas, und am —Pol Ammoniak und kohlensauren Baryt. WÖHLER. [Sollte am —Pol Kohlensäure entstehen?] — Die cyansauren Salze verpuffen beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali. WÖHLER. — Vitriolöl, verdünnte Salzsäure und wässrige Oxalsäure entwickeln aus den cyansauren Salzen bloſs Kohlensäure, unter Zurückhaltung von Ammoniak; krystallisirte Oxalsäure, mit einem cyansauren Salz zusammengerieben, oder concentrirte Salzsäure, macht daraus die wasserfreie Säure frei, welche sich dann in Cyamelid verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt neben der Kohlensäure den Dampf von unzersetzter Cyansäure, welcher sich durch seinen stechend sauren Geruch zu erkennen gibt; einige Säuren, wie Essigsäure (und auch Mineralsäuren, wie Salzsäure, CAMPBELL) fällen aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes zugleich Krystalle von saurem cyanursauren Kali. WÖHLER. — Löst man cyansaures Kali in Wasser, welches Weinstein enthält, so zeigt sich der Geruch nach Cyansäure langsam, und daher am deutlichsten. HÜNEFELD (*Schw.* 60, 477). — Die in Wasser löslichen cyansauren Salze fällen das salpetersaure Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul weiſs, das salpetersaure Kupferoxyd grünbraun, und das Chlorgold braungelb. WÖHLER. — Sie fällen nicht das Einfach- und Zweifach-Chlorzinn, das Einfach- und Anderthalb-Chloreisen, und das Einfach-Chlorquecksilber. — Durch Mischen derselben mit Eisenoxydulsalzen unter Zusatz von Hydrothion oder schwefligsaurem Ammoniak, liefern sie kein Berlinerblau. WÖHLER.

Cyansaures Ammoniak; basisch. — Der durch Erhitzen der Cyanursäure entwickelte Dampf der Cyansäure, in trocknes Ammoniakgas tretend, bildet unter Wärmeentwicklung einen dicken Nebel, der sich zu einer feinen, krystallisch wolligen, sehr voluminosen Masse, oder einem schneeweifsen trocknen Pulver verdichtet. Doch verwandelt sich ein Theil des Salzes durch die bei seiner Bildung entwickelte Wärme unter Schmelzung in Harnstoff. — Das Salz löst sich leicht in Wasser; die Lösung entwickelt mit Säuren Kohlensäure und Cyansäure, und mit Kali Ammoniak; Salpetersäure fällt aus ihr keinen Harnstoff. Es verändert sich nicht in einem mit Ammoniakgas gefüllten Gefäfse, aber es geht unter folgenden Umständen in Harnstoff über, und zwar unter Freiwerden von Ammoniak, zum Beweise, dass es ein basisches Salz ist: 1. Erst in zwei Tagen, wenn es, mit Papier bedeckt, der Luft dargeboten wird. 2. Sogleich beim Schmelzen. 3. Sogleich beim Kochen seiner wässrigen Lösung. 4. Allmälig beim freiwilligen Verdunsten derselben an der Luft oder Abdampfen in der Wärme. — Das wässrige cyansaure Ammoniak lässt sich auch erhalten durch Zersetzung des cyansauren Bleioxyds mit wässrigem Ammoniak, oder des cyansauren Silberoxyds mit wässrigem Salmiak bei Mittelwärme. Das Filtrat, abgedampft, lässt ebenfalls Harnstoff. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 20, 393).

Cyansaures Kali. C^2NK,O^2. — Wegen der Bildung dieses Salzes s. *Bildung der Cyansäure* (IV, 445). — *Darstellung.* 1. Man erhitzt das durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali bereitete Cyankalium (IV, 330, 5), welches 5 At. Cyankalium auf 1 At. cyansaures Kali hält, in einem irdenen [oder eisernen] Tiegel bis zum Schmelzen, und trägt unter Umrühren [etwas über das Dreifache] gepulverte und gelind geglühte Bleiglätte hinein, erhitzt, bis das metallische Blei sich auf dem Boden vereinigt hat, giefst aus, pulvert die erstarrte Salzmasse, und kocht sie so lange mit Weingeist aus, als dieser beim Erkalten noch cyansaures Kali anschiefsen lässt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 41, 289). — $C^2NK + 2PbO = C^2NKO^2 + 2Pb$. Vorzügliche Methode. GM. — 2. Man glüht ein feines Gemenge von Blutlaugensalz und Braunstein sehr schwach (bei zu starker Hitze wird die Cyansäure durch Bildung von Kohlensäure und Manganoxydul zersetzt). WÖHLER. Oder man formt aus dem innigen Gemenge von 1 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Th. Braunstein einen Kegel, und bringt dessen Spitze durch eine glühende Kohle zum Erglimmen, welches sich durch die ganze Masse fortsetzt. LIEBIG (*Kastn. Arch.* 38, 108). Oder besser, man erhitzt ein sehr fein gepulvertes inniges Gemenge von 2 Th. entwässertem Blutlaugensalz und 1 Th. Braunstein auf einer Eisenplatte unter fleifsigem Umrühren bis zum schwachen Glühen, wobei die Masse allmälig verglimmt. Der Sauerstoff des Braunsteins ist zur Bildung des cyansauren Kalis lange nicht hinreichend, aber es tritt zugleich der der Luft hinzu; bei mehr Braunstein entsteht viel kohlensaures Kali. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 38, 108). — 3. Man glüht gelinde in einem Tiegel ein inniges Gemenge von 3 Th. entwässertem Blutlaugensalz, 1 Th. trocknem kohlensauren Kali und 4 Th. sehr fein geriebenem Braunstein, bis eine Probe, nach dem

Erkalten in Wasser gelöst, mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr gibt, und kocht die nach dem Erkalten fein geriebene Masse mit 80procentigem Weingeist aus. BERZELIUS (*Lehrb.*). — 4. Man trägt ein Gemenge von 4 Th. Blutlaugensalz und 3 Th. Salpeter in kleinen Antheilen in einen glühenden Tiegel; unter starkem Verpuffen bleibt ein schwarzes Gemenge von unzersetztem Blutlaugensalz, Kohle, Eisenoxyd, kohlensaurem Kali und cyansaurem Kali, welches letztere 1 Th. beträgt. WÖHLER. — 5. Man erhitzt das gepulverte und gut getrocknete Blutlaugensalz in einem flachen eisernen Gefäfse unter beständigem Umrühren der geschmolzenen Masse fast bis zum Rothglühen, nimmt sie nach einiger Zeit mit einer eisernen Schaufel heraus, pulvert sie nach dem Erstarren, und schmelzt sie wieder unter Umrühren. CAMPBELL (*Ann. Pharm.* 28, 52). — Die Oxydation erfolgt hierbei nicht direct durch den Sauerstoff der Luft, sondern durch das sich bildende Eisenoxyd, welches Sauerstoff an das Cyankalium abgibt, und wieder aus der Luft aufnimmt. WÖHLER (*Berzelius Jahresber.* 19, 260). Auch nach mehrstündigem Schmelzen zeigt sich noch viel Blutlaugensalz unzersetzt. GM. — 6. Durch Verpuffen eines Gemenges von 127 Th. Cyanquecksilber und 20 Th. Salpeter erhält man ein Gemenge von viel cyansaurem Kali und wenig kohlensaurem Kali und Cyankalium. WÖHLER. — 7. Ein Gemenge von Salpeter und überschüssiger Blutkohle, durch eine glühende Kohle entzündet, verpufft langsam, und lässt einen kohligen Rückstand, worin cyansaures Kali. WÖHLER. — 8. Leitet man Cyangas über glühendes kohlensaures Kali, so wird es flüssig, färbt sich unter Gasentwicklung gelb, und zeigt sich in ein Gemenge von cyansaurem Kali, Cyankalium und unzersetztem kohlensauren Kali verwandelt. Dasselbe Gemenge, nur mit Paracyanartiger Materie verunreinigt, erhält man beim Schmelzen von kohlensaurem Kali mit Cyanquecksilber. WÖHLER. — DÖBEREINER (*Pogg.* 74, 421) leitet die Cyansäuredämpfe, welche sich beim Erhitzen von ungefähr 1 At. Harnsäure (dieses zu 90 gesetzt) oder Blutlaugensalz [?] mit 6 At. Vitriolöl und 3 At. Braunstein reichlich entwickeln, in Kali haltenden Weingeist, aus welchem kohlensaures und cyansaures Kali anschiefst, erhitzt den Weingeist bis zur Lösung des letzteren, und bringt dieses durch Erkälten zum Krystallisiren. — 9. Kalihydrat mit einer hinreichenden Menge von Melam oder einer etwas überschüssigen Menge von Ammelin erhitzt, schmilzt unter heftiger Ammoniakentwicklung zu reinem cyansauren Kali zusammen. LIEBIG (*Pogg.* 34, 584).

Um aus den nach den Weisen 1 bis 8 erhaltenen Rückständen das cyansaure Kali reiner zu erhalten, kocht man sie nach feinem Pulvern wiederholt mit 86procentigem Weingeist aus, so lange dieser beim Erkälten noch cyansaures Kali anschiefsen lässt. Die weingeistige Mutterlauge dient zum wiederholten Auskochen des Rückstandes. WÖHLRR. — Die Krystalle müssen einigemal mit kaltem absoluten Weingeist gewaschen, ausgepresst, und bei 100° oder im Vacuum über Vitriolöl rasch getrocknet und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt werden, weil das Salz durch Feuchtigkeit sehr leicht in Ammoniak und doppelt kohlensaures Kali zersetzt wird. BERZELIUS.

Eigenschaften. Farblose kleine Blättchen und Nadeln, denen des chlorsauren Kalis ähnlich. Schmilzt weit unter der Glühhitze zu

einer wasserhellen Flüssigkeit. Geruchlos; vom Geschmack des Salpeters. Luftbeständig. WÖHLER.

Krystallisirt			Oder:			WÖHLER
C^2N	26	32,02	KO	47,2	58,43	58,29
K	39,2	48,27	C^2NO	34	41,57	41,71
2 O	16	19,71				
C^2NK,O^2	81,2	100,00		81,2	100,00	100,00

Das trockne Salz zersetzt sich nicht beim Glühen; aber beim Hinzutröpfeln von Wasser zerfällt es rasch in kohlensaures Kali und [kohlensaures] Ammoniak. Eben so verhält sich das in Wasser gelöste Salz, bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur an der Luft verdunstend. WÖHLER. $C^2NKO^2 + 3HO = KO + NH^3 + 2CO^2$. — Wasserstoffgas, über das glühende Salz geleitet, reducirt es unter Entziehung sämmtlichen Sauerstoffs zu Cyankalium; aber das hierbei gebildete Wasser zersetzt einen andern Theil des cyansauren Kalis in kohlensaures Kali und [kohlensaures] Ammoniak. WÖHLER. Auch Kohle verwandelt das cyansaure Kali beim Glühen in Cyankalium. GM. — Kalium löst sich in schmelzendem cyansauren Kali ganz ruhig zu einem Gemisch von Cyankalium und Kali. $C^2NKO^2 + 2K = C^2NK + 2KO$. — Glühende Eisenfeile bildet mit dem Salze Cyankalium, Blutlaugensalz und Eisenoxydul. WÖHLER. — Schwefel schmilzt mit dem Salze zu einem Gemisch von Schwefelcyankalium, Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali zusammen. WÖHLER. Hierbei möchten noch andere Zersetzungsproducte entstehen. — Hydrothiongas verwandelt das schmelzende Salz unter Sublimation von etwas Hydrothion-Ammoniak in ein gelbes Gemisch von Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. WÖHLER. — Trocknes salzsaures Gas, über das erhitzte Salz geleitet, erzeugt Chlorkalium und Salmiak. WÖHLER. Wahrscheinlich entsteht zugleich Phosgen: $C^2NKO^2 + 4HCl = KCl + NH^4Cl + 2CClO$. — Wegen der übrigen Zersetzungen, welche die Säuren mit cyansaurem Kali bewirken, s. das Verhalten der cyansauren Salze gegen Säuren (IV, 448).

Das cyansaure Kali löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, mehr in kochendem wässrigen Weingeist, nicht in absolutem. WÖHLER.

Cyansaures Natron. Krystallisirbar. WÖHLER.

Cyansaurer Baryt. — 1. Man leitet Cyangas oder den beim Erhitzen des harnsauren Quecksilberoxyds erzeugten Dampf (IV, 446, 8) in Barytwasser (im letzteren Falle fällt kohlensaurer Baryt nieder), zersetzt den erzeugten blausauren Baryt durch Einleiten von kohlensaurem Gas, filtrirt die durch paracyanartige Materie gebräunte Flüssigkeit und schlägt (da beim Abdampfen kohlensaurer Baryt entstehen würde) den cyansauren Baryt durch Weingeist nieder. WÖHLER. [In Folge der späteren Entdeckung von WÖHLER, dass sich die Cyanursäure beim Erhitzen in Cyansäuredampf verwandelt, möchte WÖHLER jetzt wohl vorziehen, diesen Dampf zum Barytwasser zu leiten]. — 2. Cyanursaurer Baryt in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzt, wird zu cyansaurem Baryt. BERZELIUS. — 3. Aus einem concentrirten wässrigen Gemisch von cyansaurem Kali und essigsaurem Baryt fällt Weingeist cyansauren Baryt. BERZELIUS (*Lehrb.*).

Farblose seidenglänzende Nadeln. — Das Salz mit Schwefel

geglüht, liefert Hydrothion-Ammoniak, Schwefelbaryum, Schwefelcyanbaryum und schwefelsauren Baryt. WÖHLER. [Ist der Wasserstoff im Hydrothionammoniak von etwa vorhandenem Krystallwasser abzuleiten?] — Die wässrige Lösung des Salzes zerfällt beim Abdampfen theilweise in kohlensauren Baryt und [kohlensaures] Ammoniak. WÖHLER.

Cyansaurer Kalk. — Man leitet die durch Erhitzen des harnsauren Quecksilberoxyds erzeugten Dämpfe in Kalkmilch. Das Salz ist nicht krystallisirbar. WÖHLER.

Cyansaure Yttererde. — Aus einem Gemisch der weingeistigen Lösungen von cyansaurem Kali und einem Yttererdesalz fällt die cyansaure Yttererde nach einiger Zeit in wasserfreiem Zustande nieder, weder in Wasser noch in Weingeist löslich. — Bei Anwendung wässriger Lösungen entsteht der Niederschlag sogleich, ist aber durch kohlensaure Yttererde verunreinigt. BERLIN.

Cyansaures Bleioxyd. — Bleizucker gibt mit cyansaurem Kali einen dicken weifsen Niederschlag, der sich bald niedersetzt, und, gleich Chlorblei, zu feinen Nadeln gestaltet. Bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt der Niederschlag, wird röthlich und liefert dann ein hellgrünes Pulver, welches ein Gemenge von Blei und Cyanblei zu sein scheint. An der Luft erhitzt, entzündet er sich und reducirt sich leicht, unter Funkensprühen, zu metallischem Blei. Kali entzieht Cyansäure und scheidet ein röthlichgelbes Krystallpulver ab. Hydrothiongas erzeugt Schwefelblei unter Abscheidung von Cyansäure, die durch das zugleich gebildete Wasser bald in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Andere Säuren wirken auf das cyansaure Bleioxyd wie auf das cyansaure Silberoxyd. Kochendes Wasser löst ein wenig auf. WÖHLER (*Gilb.* 73, 166).

Krystallisirt						WÖHLER
C^2N	26	17,81	PbO	112	76,71	77
Pb	104	71,23	C^2NO	34	23,29	23
2 O	16	10,96				
C^2NPb,O^2	146	100,00	PbO,CyO	146	100,00	100

Cyansaures Eisenoxydul. — Bei der Behandlung von cyansaurem Silberoxyd mit Eisen und Wasser erhält man dieses sehr leicht zersetzbare Salz. WÖHLER.

Cyansaures Kupferoxyd. — Cyansaurer Baryt fällt salpetersaures Kupferoxyd grünbraun. WÖHLER.

Cyansaures Quecksilberoxydul. — Cyansaurer Baryt gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen Niederschlag, welcher, nach dem Waschen und Trocknen erhitzt, theils unzersetzte Cyansäure, theils kohlensaures und Stickgas entwickelt, und eine aufgeblähte kohlige Masse lässt, und welcher an Kali die Säure abtritt. WÖHLER.

Cyansaures Silberoxyd. — Man fällt neutrales salpetersaures Silberoxyd durch cyansaures Kali oder Baryt. Nach dem Waschen und Trocknen wasserfreies weifses Pulver. WÖHLER (*Gilb.* 73, 166; — *Pogg.* 1, 120; 5, 385; — *Ann. Pharm.* 45, 359). — Harnstoff, mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd gelinde abgedampft, zerfällt in salpetersaures Ammoniak und in cyansaures Silberoxyd, welches in Säulen anschiefst. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 26, 301), WERTHER (IV, 299).

				Oder		Wöhler	Liebig
C^2N	26	17,33	AgO	116	77,33	77,35	77,24
Ag	108	72,00	C^2NO	34	22,67	22,65	22,76
2 O	16	10,67					
C^2NAg,O^2	150	100,00	AgO,CyO	150	100,00	100,00	100,00

Das trockne Salz wird bei starkem Erhitzen schwarz, schmilzt, entzündet sich mit Geräusch, auch bei abgehaltener Luft, und lässt eine bräunliche Masse, die bei weiterem Glühen viel Cyangas entwickelt und metallisches Silber lässt. Wöhler. — Das gut getrocknete Salz in einer Glasröhre sehr gelinde erwärmt, entwickelt Cyansäuredampf. Liebig (*Kastn. Arch.* 6, 149). [Dieses kann, da kein Wasserstoff vorhanden ist, nicht die Cyansäure C^2NHO^2 sein; sollte eine Verbindung C^2NO existiren?] — Bei Gegenwart einer Spur Feuchtigkeit entwickelt das cyansaure Silberoxyd etwas kohlensaures Ammoniak unter Reduction von etwas Silber; in völlig trocknem Zustande schnell und stark erhitzt, entzündet es sich, entwickelt dabei viel Gas, welches 17 Maafs kohlensaures auf 8 Maafs Stickgas hält. Es bleibt eine aufgeblähte graue Masse, verdünnter Salpetersäure keine Spur Silber mittheilend, welche beim Glühen an der Luft Cyangas entwickelt, sich aber selbst bei 4stündigem Glühen nicht völlig in reines Silber verwandeln lässt, da ein Theil der lösenden Wirkung der Salpetersäure widersteht. Liebig (*Kastn. Arch.* 6, 149). — Das ganz trockne Salz zeigt bei starkem Erhitzen eine Feuererscheinung, und entwickelt mit Heftigkeit sehr viel Gas, von welchem die letzten Portionen 10 Maafs Stickgas auf 22 M. kohlensaures Gas halten; der Rückstand hält daher Stickstoff in etwas gröfserem Verhältniss, als in dem des Cyans, und in der That gibt derselbe beim Verbrennen durch Kupferoxyd auf 100 Maafs Stickgas (statt 200 Maafs) nur 137 Maafs kohlensaures Gas; er könnte daher Mellonsilber enthalten, da das Mellon, C^6N^4, auf 100 Maafs Stickgas 150 Maafs kohlensaures Gas liefern würde. Liebig (*Ann. Pharm.* 50, 358). — Leitet man trocknes Chlorgas über das in einer Röhre befindliche trockne Salz, so wird es bei hinreichendem Erwärmen völlig zersetzt; hierbei geht in die Vorlage eine wasserhelle Flüssigkeit über, welche an der Luft raucht, hierauf weifs und fest wird, worauf Wasser unter Aufbrausen nur einen Theil löst. Cyansäure und Ammoniak werden hierbei nicht erhalten. Liebig. Aber bei Anwendung von feuchtem Chlorgas und feuchtem cyansauren Silberoxyd erhält man unter rascher, mit starker Wärmeentwicklung verbundener, Zersetzung viele weifse Nebel, die sich zu einem weifsen flockigen Pulver oder einer Rinde von Cyanursäure verdichten. Bei einem dieser Versuche entstand, statt der Cyanursäure, ein weifser flockiger Körper, von säuerlich schrumpfendem Geschmacke, nicht mit Säuren brausend, viel leichter in Wasser löslich, als die Cyanursäure, und daraus durch Ammoniak in weifsen Flocken fällbar. Bei der Zersetzung des cyansauren Kalis durch Chlor erhält man ähnliche Producte, aber dabei jedesmal etwas von dem zuletzt genannten leicht löslichen flockigen Körper. Liebig (*Pogg.* 15, 561). — Leitet man Chlorgas durch das in Wasser vertheilte cyansaure Silberoxyd, so entwickelt es, unter Bildung von Kohlensäurebläschen, Chlorsilber

und Salmiak. LIEBIG (*Pogg.* 15, 561). — [Diese interessanten, noch nicht vollständig zu deutenden Versuche LIEBIG's verdienen weiter verfolgt zu werden.] — Salzsaures und Hydrothiongas werden vom cyansauren Silberoxyd unter Wärmeentwicklung verschluckt, und entwickeln, unter Bildung von Chlorsilber oder Schwefelsilber, Cyansäure, welche jedoch, wenn die Erhitzung nicht gemäfsigt wird, sogleich in Cyamelid übergeht. WÖHLER. — In verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz vollständig unter Zersetzung. Etwa beigemengtes Cyansilber bleibt zurück. WÖHLER. — Eisen reducirt aus dem in Wasser vertheilten Salze das Silber. Wässriges Kali entzieht dem Salze die Säure. WÖHLER. — Wässriges Cyankalium zersetzt es in Cyansilberkalium und cyansaures Kali. GLASSFORD u. NAPIER. $C^2NAgO^2 + 2 KCy = C^2NKO^2 + KCy,AgCy$.

Das cyansaure Silberoxyd löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in kochendem, daraus beim Erkalten als Pulver niederfallend. Es löst sich leicht in wässrigem Ammoniak. WÖHLER.

Cyansaures Silberoxyd mit Ammoniak. — Die Lösung des cyansauren Silberoxyds in Ammoniak liefert beim Verdunsten grofse durchscheinende Blätter, welche sowohl an der Luft als im Wasser ihr Ammoniak verlieren und undurchsichtig werden. WÖHLER (*Gilb.* 73, 166; *Pogg.* 1, 120).

Cyansaurer Baryt fällt das Chlorgold braungelb. WÖHLER.

Schwefelblausäure. C^2NHS^2.

Literatur der Schwefelblausäure und der Schwefelcyanmetalle.

PORRET. *Phil. Transact.* 1814, 527; auch *Schw.* 17, 258; auch *Gilb.* 53, 184. — *Ann. Phil.* 13, 356.
GROTTHUSS. *Schw.* 20, 225; 32, 272.
A. VOGEL. *Schw.* 23, 15.
WÖHLER. *Gilb.* 69, 271.
BERZELIUS. *Schw.* 31, 42.
LIEBIG. *Pogg.* 15, 548. — *Ann. Pharm.* 10, 9; auch *Pogg.* 34, 576. — *Ann. Pharm.* 26, 174; 39, 199; 50, 337; 53, 330.
PARNELL. *Phil. Mag. J.* 17, 249; auch *Ann. Pharm.* 39, 198.
VÖLCKEL. *Ann. Pharm.* 43, 80. — *Pogg.* 58, 135; 61, 353; 62, 106 u. 607; 63, 106; 65, 312.
CLAUS. Schwefelcyanmetalle. *J. pr. Chem.* 15, 401.
MEITZENDORFF. Schwefelcyanmetalle. *Pogg.* 56, 63.

Blutsäure, *Anthrazothionsäure* GROTTHUSS, *Sulphuretted chyazic acid* PORRET, *Rhodanwasserstoffsäure* BERZELIUS, *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, *Acide sulfocyanhydrique*.

Die Schwefelblausäure wurde schon durch BUCHOLZ (*Beitr. zur Erweiterung u. Berichtigung der Chemie*, 1799, 1, 88) und von RINK (1804) (*A. Gehl.* 2, 460) bemerkt, von PORRET 1808 bestimmter erkannt, von BERZELIUS ihrer quantitativen Zusammensetzung nach bestimmt, und von LIEBIG, VÖLCKEL u. A. weiter untersucht.

Gewöhnlich gibt man, der Radicaltheorie gemäfs, der Schwefelblausäure die Formel $\dot{H},C^2NS^2$, und betrachtet sie als die Wasserstoffsäure eines hypothetischen Radicals, des Schwefelcyans oder Rhodans $= C^2NS^2$. Eben so betrachtet man die Verbindungen, in welchen das 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Metall substituirt ist, z. B. C^2NK,S^2, als Verbindungen der Metalle mit Schwefelcyan $= K,C^2NS^2$, und nennt sie *Schwefelcyanmetalle* oder *Rhodanmetalle*. Da diese Benennungen einmal eingeführt sind, so werden sie vor der Hand hier beibehalten, wiewohl ihnen eine andere Ansicht zu Grunde liegt, als die hier

vorgezogene. Nach dieser sind die Schwefelblausäure und der Schwefelcyankalium $= C^2NH,S^2$ und C^2NK,S^2, d. h. Verbindungen des Kerns C^2NH (Blausäure) und des Kerns C^2NK (Cyankalium) mit 2 At. Schwefel, ganz entsprechend der Cyansäure C^2NH,O^2, und dem cyansauren Kali, C^2NK,O^2, nur dass hier, statt der 2 At. Schwefel, sich 2 At. Sauerstoff aufserhalb des Kerns befinden. Schreibt man nach der Radicaltheorie die Cyansäure: C^2NO,HO, so kann man auch der Schwefelblausäure und dem Schwefelcyankalium die Formeln C^2NS,HS und C^2NS,KS ertheilen, wie dieses VÖLCKEL thut, der ebenfalls die Schwefelblausäure als Cyansäure betrachtet, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

H. DAVY (*Gilb.* 54, 384) bemerkt zwar, dass beim Erhitzen von Cyanquecksilber mit Schwefel Schwefelcyan gebildet werde, und KEMP, dass Schwefel unter einem stärkeren Drucke befindliches tropfbares Cyan in eine dunkelgraue Substanz verwandle, welche, wenn das überschüssige Cyan durch Oeffnen der Röhre entwichen sei, sich als eine Verbindung von Schwefel und Cyan zeige; aber beide Chemiker haben nicht weiter untersucht, ob hierbei wirklich das Schwefelcyan, C^2NS^2, gebildet wurde. Dass das aus Schwefelcyankalium durch Chlor oder Salpetersäure abgeschiedene gelbe Pulver kein Schwefelcyan ist, wofür man es anfänglich hielt, ist jetzt allgemein anerkannt, und hiernach ist ein Schwefelcyan für sich noch keineswegs nachgewiesen.

Vorkommen. Schwefelcyan-Kalium oder -Natrium findet sich im Speichel des Menschen und des Schafes, GM.; in einem menschlichen Speichelstein fand es GÖBEL. Die Röthung der Eisenoxydsalze durch den menschlichen Speichel wurde schon früher von TREVIRANUS bemerkt, und ich wies nur nach, dass diese von Schwefelblausäure herrühre. Aller von mir untersuchte menschliche Speichel bewirkt diese Röthung des verdünnten salzsauren Eisenoxyds, und wenn Einige sie nicht erhielten, so rührte dieses wohl von einer zu sparsamen Anwendung des Eisensalzes her, aus welchem durch das Alkali des Speichels das Oxyd völlig gefällt wurde. Auch URE (*N. Quart. J. of Sc.* 7, 60; auch *N. Br. Arch.* 37, 101) wies die Schwefelblausäure im menschlichen Speichel auf das Bestimmteste nach.

Bildung der Schwefelblausäure und der Schwefelcyanmetalle. 1. Bei schwachem Glühen von Cyankalium oder Cyaneisenkalium mit Schwefel, oder beim Kochen von wässrigem Cyankalium mit Schwefel, oder beim Glühen von stickstoffhaltender Kohle mit kohlensaurem Kali und Schwefel oder mit schwefelsaurem Kali entsteht Schwefelcyankalium. PORRET. — 2. Cyangas wird von erhitztem Zweifach-Schwefelkalium zu Schwefelcyankalium aufgenommen; Fünffach-Schwefelkalium bildet dasselbe unter Entwicklung von 3 At. Schwefel. So auch auf nassem Wege, wobei 3 At. Schwefel gefällt werden: $C^2N + KS^2 = C^2NKS^2$; — $C^2N + KS^5 = C^2NKS^2 + S^3$; aber bei Anwendung von Einfach-Schwefelkalium fällt kein Schwefel nieder, und es bildet sich neben Schwefelcyankalium auch Cyankalium: $2C^2N + 2KS = CNK + C^2NKS^2$; bei Anwendung von Hydrothionschwefelkalium entsteht zugleich Zweifach-Hydrothioncyan. WÖHLER (*Pogg.* 3, 181). — Schon GAY-LUSSAC bemerkte, dass Cyangas von erhitztem Schwefelbaryum ohne Abscheidung von Schwefel verschluckt wird, und eine braune Masse bildet, deren farblose wässrige Lösung die Eisenoxydsalze braun färbt. — 3. Wässriges Cyanquecksilber zersetzt sich mit Dreifach-Schwefelkalium in Schwefelcyankalium und Schwefelquecksilber. PORRET. $HgCy + KS^3 = KCyS^2 + HgS$. — Eben so Berlinerblau mit wässriger Kalischwefelleber bei längerem Kochen. PORRET. — 4. Beim Erhitzen von Schwefel mit Berlinerblau verflüchtigt sich Schwefelblausäure. A. VOGEL. — 5. Blausäure bildet mit Schwefel und wässrigem Ammoniak, dem etwas Hydrothionammoniak beigefügt ist, schwefelblausaures Ammoniak. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 61, 126). $C^2NH + NH^3 + 2S = NH^3,C^2NHS^2$. Das Schwefelammonium dient hierbei blofs als Ueberträger des Schwefels; es löst ihn auf,

um Mehrfach-Schwefelammonium zu bilden, und tritt ihn dann immer wieder an das blausaure Ammoniak ab, wodurch dieses in schwefelblausaures übergeht. Auch beim Vermischen von wässrigem Fünffach-Schwefelkalium mit Blausäure entsteht, unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Schwefel, Schwefelcyankalium. GM. $C^2NH + KS^5 = C^2NKS^2 + HS + S^2$. — 6. Wässrige Blausäure, mit Hydrothion beladen, wird bei Luftzutritt zu Schwefelblausäure, im Verhältniss als der Sauerstoff der Luft den Wasserstoff des Hydrothions aufnimmt. Daher die Verunreinigung der VAUQUELIN'schen Blausäure (IV, 313, 3 unten) mit Schwefelblausäure. Auch gibt nach PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 44, 218) ein wässriges Gemisch von Blausäure, Hydrothion und salzsaurem Eisenoxyd an der Luft schwefelblausaures Eisenoxydul. — 7. Bei der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch wässriges oder weingeistiges Ammoniak (I, 642 unten) entsteht schwefelblausaures Ammoniak. ZEISE. — 8. Verkohlt man thierische Stoffe durch Erhitzen mit Vitriolöl, so entwickelt der Rückstand bei stärkerem Erhitzen, neben andern Producten, auch schwefelblausaures Ammoniak. O. HENRY (*J. Chim. méd.* 21, 301). — 9. Bei gewissen Zersetzungen des flüchtigen Senföls entsteht Schwefelblausäure.

Darstellung und Eigenschaften. Zersetzt man in einer Glasröhre trocknes Halb-Schwefelcyanquecksilber durch hindurchgeleitetes trocknes Hydrothion- oder salzsaures Gas, so setzt sich die Schwefelblausäure an die Röhre als eine farblose ölige Flüssigkeit an, welche in der Kälte zu einer strahligen Masse zu krystallisiren scheint, sich aber schnell in Blausäuredampf und Ueberschwefelblausäure zersetzt. WÖHLER.

			BERZELIUS	GROTTHUSS
2 C	12	20,34	20,30	8,5
N	14	23,73	23,85	19,7
H	1	1,69	1,68	4,5
2 S	32	54,24	54,17	67,3
C^2NH,S^2	59	100,00	100,00	100,0

Nach PORRET 34,8 Proc. (1 At.) Blausäure auf 65,2 Proc. (4 At.) Schwefel.

Verbindungen. A. Mit Wasser. *Wässrige Schwefelblausäure.*

Darstellung. 1. Man destillirt Schwefelcyankalium mit verdünnter, nicht überschüssiger Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure oder Tartersäure. — Die Rechnung gibt auf 97,2 (1 At.) Schwefelcyankalium 49 Th. (1 At.) Vitriolöl, oder 63 Th. ($^1/_2$ At.) krystallisirte Oxalsäure, oder 75 Th. ($^1/_2$ At.) krystallisirte Tartersäure. — A. VOGEL empfiehlt auf 100 Th. Schwefelcyankalium, in 100 Th. Wasser gelöst, 75 Th. Vitriolöl oder besser Phosphorsäure, mit 75 Th. Wasser verdünnt. Nach Demselben geht bei Anwendung der Schwefelsäure gegen das Ende der Destillation Schwefel (Ueberschwefelblausäure) und Fünffach-Schwefelammonium über, und im Rückstande bleibt neben dem schwefelsauren Kali Schwefel (Ueberschwefelblausäure, um so mehr, je concentrirter und überschüssiger die Schwefelsäure angewendet wird. — Sowohl bei Anwendung von Schwefelsäure, als von Phosphor-, Salz- oder Oxal-Säure erfolgt eine theilweise Zersetzung, durch welche die Schwefelblausäure mit Blausäure, Hydrothion und Ammoniak verunreinigt wird. LIEBIG (*Pogg.* 34, 176). — Bei hinreichender Verdünnung erhält man mit, nicht im Ueberschusse angewendeter, Schwefelsäure die Schwefelblausäure so rein, wie mit Phosphorsäure. VÖLCKEL. — Die Ausbeute ist dieselbe, man destillire das Schwefelcyankalium mit Schwefel-, Phosphor- oder Tarter-Säure, aber man erhält immer wegen theilweiser Zersetzung höchstens nur halb soviel Schwefelblausäure, als vom angewendeten Schwefelcyankalium

zu erwarten wäre; auch sind die Zersetzungsproducte dieselben; nämlich im Rückstande Ammoniaksalz und Ueberschwefelblausäure, und im Destillate Blausäure, Hydrothion (auch wenn das Schwefelcyankalium frei von Schwefelkalium ist) und Schwefelkohlenstoff. Schweflige Säure zeigt sich wegen des überschüssigen Hydrothions im Destillate nicht, aber allerdings trübt sich dieses oft durch sich ausscheidenden Schwefel. Diese Zersetzungsproducte bilden sich um so reichlicher, je concentrirter und überschüssiger die Säure, und je stärker die Destillationshitze; im entgegengesetzten Falle bleibt die Bildung des Schwefelkohlenstoffs ganz aus. Um jedoch keine zu verdünnte Säure zu erhalten, destillire man 97 Th. Schwefelcyankalium mit 49 Th. Vitriolöl, welches mit 196 Th. Wasser verdünnt ist. Wenn man das Destillat, welches 1,0082 spec. Gewicht zeigt, in einem mit Papier bedeckten Gefäfse einige Tage der Luft darbietet, so verliert es die Blausäure und das Hydrothion. MEITZENDORFF.

2. Man zersetzt Schwefelcyansilber, oder Halbschwefelcyanquecksilber, durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Schwefelcyankalium erhalten, gewaschen und im noch feuchten Zustande in Wasser vertheilt, mittelst eines Stroms von Hydrothiongas, filtrirt und entfernt das beigemischte Hydrothion entweder durch behutsames Abdampfen oder durch behutsamen Zusatz von dem noch aufgesparten Niederschlage. BERZELIUS. — Nur nach dieser Weise, nicht nach 1), lässt sich die Säure rein erhalten; statt durch Hydrothion, lässt sich das Schwefelcyansilber auch durch verdünnte Salzsäure zersetzen. LIEBIG. — E. BÖCKMANN (*Ann. Pharm.* 21, 155) zersetzt auf dieselbe Weise das Schwefelcyanblei durch Hydrothion; aber nach VÖLCKEL und MEITZENDORFF geht diese Zersetzung nur langsam und unvollständig vor sich.

3. Man zersetzt Schwefelcyanbaryum genau durch die richtige Menge verdünnter Schwefelsäure. BERZELIUS (*Lehrb.*)

Farblose Flüssigkeit, deren höchstes spec. Gewicht 1,022 beträgt. PORRET. Gefriert bei — 12,5° in 6seitigen Säulen, siedet bei 102,5°. A. VOGEL. Siedet bei 85°. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 253). Riecht stechend, der starken Essigsäure ähnlich, röthet stark Lackmus, schmeckt sehr sauer, wirkt giftig, wie die Blausäure, färbt Eisenoxydsalze dunkelroth, und röthet desshalb schon Papier. PORRET, A. VOGEL.

Zersetzungen. 1. Die verdünnte Säure hält sich in offenen und verschlossenen Gefäfsen, VÖLCKEL; aber beim Verdunsten an der Luft wird sie gelb, und lässt ein gelbes Pulver [Ueberschwefelblausäure] fallen, welches mit Kali Ammoniak entwickelt; auch an der Sonne setzt sie ein gelbes Pulver ab; durch eine glühende Röhre in Dampfgestalt geleitet, wird sie, ohne Absatz von Kohle, theilweise in Schwefel, Blausäure und etwas Ammoniak zersetzt; hält die Röhre Eisen, so erhält man Blausäure, Hydrothion und Schwefeleisen. A. VOGEL. — Bei jedesmaliger Destillation lässt die Schwefelblausäure etwas Schwefel [Ueberschwefelblausäure] zurück. PORRET. — Die wässrige Säure zersetzt sich beim Kochen, während ein Theil mit viel Wasser unzersetzt entweicht, in Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Hydrothion und Ammoniak, hierauf, wenn der Rückstand concentrirter geworden ist, in Blausäure und Ueberschwefelblausäure. VÖLCKEL. Hierbei sind dreierlei Zersetzungsweisen der Schwefelblausäure anzunehmen, nämlich: $C^2NHS^2 + 2HO = CO^2 + CS^2 + NH^3$; ferner: $C^2NHS^2 + 4HO = 2CO^2 + 2HS + NH^3$; endlich: $3C^2NHS^2 = C^2NH + 2C^2NHS^3$. VÖLCKEL. Da-

her geht bei der Destillation des Schwefelcyankaliums mit verdünnter Schwefelsäure anfangs bloſs Hydrothion und Schwefelkohlenstoff über, und erst zuletzt Blausäure, während ein Ammoniaksalz bleibt. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 43, 80; *Pogg.* 58, 135). — 2. Beim Kochen der wässrigen Schwefelblausäure mit einer *stärkeren Säure* erfolgt die Zersetzung wie beim Kochen für sich, nur viel schneller. Beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhält man namentlich Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Hydrothion und Ammoniak, so wie Blausäure und Ueberschwefelblausäure; die Schwefelsäure kann auſserdem schweflige Säure liefern. VÖLCKEL. — Vitriolöl fällt aus der wässrigen Säure Schwefel [Ueberschwefelblausäure], A. VOGEL; zugleich entsteht Kohlensäure, schweflige Säure und Ammoniak. GROTTHUSS. — 3. Aus concentrirterer Schwefelblausäure fällt *Chlor* Pseudoschwefelcyan, verdünntere zersetzt es völlig in Cyan [Chlorcyan?], Schwefelsäure und Salzsäure. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 43, 93; *Pogg.* 58, 145). $4C^2NHS^2 + HO + 3Cl = C^6N^4H^2S^6O + 3HCl$; und $C^2NHS^2 + 6HO + 7Cl = C^2N + 2SO^3 + 7HCl$. — Daher erhielt GROTTHUSS, welcher wohl eine concentrirtere Säure anwendete, mit Chlor einen gelben Niederschlag, und A. VOGEL, wohl wegen gröſserer Verdünnung, keinen Niederschlag, sondern Blau-, Schwefel- und Salz-Säure. — 4. *Iod* mit der wässrigen Säure erhitzt, bildet keine Schwefelsäure, sondern Hydriod, sich entwickelnde Blausäure und niederfallenden Iodschwefel. A. VOGEL. — 5. *Iodsäure* zersetzt die Schwefelblausäure. L. THOMPSON. — 6. Ein Gemisch aus *chlorsaurem* Kali und Salzsäure bildet Blausäure und Schwefelsäure, PORRET; es bildet keine Blausäure, sondern Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak, GROTTHUSS. — 7. Erhitzte *Salpetersäure* erzeugt Schwefelsäure, PORRET, unter Entwicklung von Kohlensäure und Blausäure, A. VOGEL. LAURENT u. GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 100), nach welchen das Pseudoschwefelcyan $= C^6N^3HS^6$ ist, nehmen folgende Gleichung an: $3C^2NHS^2 + NO^5 = NO^3 + 2HO + C^6N^3HS^6$. — 8. Wässrige Schwefelblausäure, mit *Hydrothiongas* gesättigt, und in einem verschlossenen Gefäſse hingestellt, zersetzt sich in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. VÖLCKEL (*Pogg.* 65, 312). $C^2NHS^2 + 2HS = C^2S^4 + NH^3$. — 9. Mit *Zink* in Berührung, entwickelt die Schwefelblausäure Hydrothion. PERCY (*Repert.* 81, 108). Schon bei Mittelwärme sehr schnell und reichlich; Eisen wirkt viel langsamer. GM.

Schwefelcyanmetalle.

Sie entstehen in den (IV, 455) angeführten Fällen, sowie beim Zusammenbringen von wässriger Schwefelblausäure mit einem Metalloxyd und durch doppelte Affinität.

Die meisten oder alle Schwefelcyanmetalle zersetzen sich bei schwächerem oder stärkerem Glühen in Stickgas, Cyan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelmetall. WÖHLER, MEITZENDORFF, VÖLCKEL. $4C^2NMS^2 = N + 3C^2N + 2CS^2 + 4MS$. — Man kann annehmen, dass zuerst unter Entwicklung des Schwefelkohlenstoffs ein Gemenge von Schwefelmetall und Mellon (dieses $= C^6N^4$ genommen) bleibt, welches bei weiterem Erhitzen in Cyangas und Stickgas zerfällt. $4C^2NMS^2 = 2CS^2 + 4MS + C^6N^4$. Allerdings zeigt sich nach VÖLCKEL (*Pogg.* 63, 106) dem zurückbleibenden Schwefelmetall ein wenig gelbes, dem Mellon ähnliches Pulver beigemengt, aber nur, wenn das Schwefelcyanmetall nicht ganz wasserfrei war, denn das gelbe Pulver hält 1 bis 2 Proc. Wasserstoff. Auch entwickelt sich nach MEITZENDORFF und VÖLCKEL das Cyangas und Stickgas gleich vom Anfang der Zersetzung an. — Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickeln die Schwefelcyanmetalle

kohlensaures Ammoniak. Claus (*J. pr. Chem.* 15, 410). — Verdünnte stärkere Säuren entwickeln in der Kälte nur aus denjenigen Schwefelcyanmetallen die durch ihren stechend sauren Geruch ausgezeichnete Schwefelblausäure, deren Metalle mit Schwefel, durch dieselben Säuren zersetzbare, Schwefelmetalle bilden, also z. B. nicht aus Schwefelcyan-Kupfer, -Quecksilber oder -Silber. Völckel. — Die Verbindungen des Silbers und Quecksilbers, in Wasser vertheilt, werden durch Hydrothion völlig in Schwefelmetalle und wässrige Schwefelblausäure zersetzt, aber die des Kupfers, Blei's und der meisten übrigen schweren Metalle nicht oder nur sehr unvollständig. Völckel. Bei dieser Zersetzung lässt sich annehmen, dass z. B. das Schwefelcyansilber, C^2NAg,S^2, sein 1 At. Silber an den Schwefel des HS abtritt, während H die Stelle des Silbers einnimmt. — Mehrere andere Zersetzungen der Schwefelcyanmetalle s. bei Schwefelcyankalium.

Die meisten Schwefelcyanmetalle lösen sich in Wasser. In dieser Lösung lässt sich die Gegenwart eines schwefelblausauren Metalloxyds annehmen. $KCyS^2 + HO = KO,HCyS^2$. Auch Weingeist löst die meisten Schwefelcyanmetalle. — Die löslichen Schwefelcyanmetalle geben weifse, in Wasser unlösliche Niederschläge mit einem Gemisch von Kupferoxydsalz und schwefliger Säure oder Eisenvitriol, sowie mit Quecksilberoxydul-, Silberoxyd- und Goldoxyd-Salzen. Sie geben mit Eisenoxydsalzen eine blutrothe, bei sehr grofser Verdünnung rothgelbe Färbung, die sich von ähnlichen solchen Färbungen der Eisenoxydsalze dadurch unterscheidet, dass sie bei Zusatz von viel Salzsäure nicht in das Blassgelbe übergeht, und dass das Gemisch nach Percy mit Zink Hydrothion entwickelt, darübergehaltenes Bleizuckerpapier bräunend.

Schwefelcyan-Ammonium, oder *schwefelblausaures Ammoniak* $C^2N(NH^4),S^2 = NH^3,C^2NH,S^2 = NH^4,CyS^2$.

Darstellung. 1. Man neutralisirt Schwefelblausäure mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak. Porret. — 2. Man sättigt 2 Th. wässriges Ammoniak von 0,95 spec. Gew. mit Hydrothion, fügt hierzu noch 6 Th. desselben Ammoniaks und 2 Th. Schwefelblumen, nebst der durch Destillation von 6 Th. Blutlaugensalz, 3 Th. Vitriolöl und 18 Th. Wasser erhaltenen Blausäure, digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist, und keinen Schwefel mehr aufnimmt, kocht sie hierauf, bis sie sich durch Zersetzung des Mehrfach-Schwefelammoniums und Fällung von Schwefel entfärbt hat, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. So erhält man $3^1/_3$ bis $3^1/_2$ schneeweifses trocknes Salz. Liebig (*Ann. Pharm.* 61, 126). — 3. Man zersetzt Halb-Schwefelcyankupfer durch Digestion mit Einfach-Schwefelammonium, und filtrirt vom Schwefelkupfer ab. Liebig (*Ann. Pharm.* 53, 330). — 4. Man dampft die wässrige Lösung von Schwefelcyankalium und Salmiak ab, zieht den gepulverten Rückstand mit Weingeist aus, und dampft diesen ab; es bleibt dem so erhaltenen Salze etwas Schwefelcyankalium und Salmiak beigemischt. Völckel (*Pogg.* 61, 354). Wenn man hierbei auch genau gleiche Atome von Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak und von Schwefelcyankalium anwendet, so hält das durch Ausziehen mit Weingeist Erhaltene dennoch ungefähr eben so viel Schwefelcyankalium, wie Schwefelcyanammonium. Liebig.

Das Salz krystallisirt beim Verdunsten der concentrirten wässrigen Lösung über Vitriolöl in wasserfreien glänzenden, etwas zerfliefslichen Tafeln, Meitzendorff; aus absolutem Weingeist schiefst es in grofsen wasserhellen, nicht zerfliefslichen Blättern an, die bei 145° (bei 170° Völckel) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Liebig.

			Meitzendorff
NH^3	17	22,37	21,94
C^2NHS^2	59	77,63	
$NH^3C^2NHS^2$	76	100,00	

Dieses Salz entspricht ganz dem cyansauren Ammoniak und also auch dem Harnstoff, nur dass in ihm der O durch S vertreten ist. Liebig.

Das, bei 145° schmelzende, Salz fängt bei 160° sich zu zersetzen an, färbt sich allmälig braun, entwickelt Schwefelkohlenstoff, Hydrothion und Ammoniak, scheidet allmälig immer mehr von einer gelbgrauen Substanz ab (unter dem Mikroskop durchsichtig und krystallisch) und erstarrt bei hinreichender Hitze allmälig ganz zu gelbem Mellon, C^6N^4. Liebig (*Ann. Pharm.* 53, 330). $4C^2N^2H^4S^2 = 2CS^2 + 4HS + 4NH^3 + C^6N^4$. — Erhitzt man nicht stark genug, so bleibt ein Rückstand, welcher sich als eine Verbindung von Mellon mit wechselnden Mengen von Ammoniak betrachten lässt, wie z. B. das Melam, $C^{12}N^{11}H^9$. Aber es geht, wenn alle Feuchtigkeit und Luft abgehalten wird, keine Spur von Ueberschwefelblausäure und von Cyanammonium über, und es sublimirt sich weder freier Schwefel, noch bleibt Schwefel im Rückstande. Liebig. — Erhitzt man das Schwefelcyanammonium blofs bis zum Erstarren, und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, so nimmt dieses fortwährend die Eigenschaft an, Eisenoxydsalze blutroth zu färben. Mit kaltem verdünnten Kali bildet der Rückstand der Destillation sich lösendes Schwefelcyankalium und einen ungelöst bleibenden schwefelfreien Körper, welcher, mit Wasser ausgekocht, ein Filtrat liefert, welches beim Erkalten einige weifse Flocken (unter dem Mikroskope ein Gemenge von weifsen Flocken und Nadeln) absetzt. Löst man den Destillationsrückstand in heifser Kalilauge, und dampft ab, so zerfällt er in Melam und Ammelin. Liebig. — Dem Schwefelcyanammonium ganz entsprechend verhält sich bei der Destillation ein ganz trocknes Gemenge von 1 Th. Schwefelcyankalium und 2 Th. Salmiak. Die Zersetzung beginnt schon einige Grade über 100°, und sie ist um so vollständiger, je langsamer man mit der Hitze steigt. Auch hier entwickelt sich blofs Schwefelkohlenstoff, Hydrothion und Ammoniak, und es sublimiren sich daher Krystalle von [Zweifach-] Hydrothion-Ammoniak, und es bleibt, neben dem Chlorkalium, Melam, welches Salzsäure gebunden hält. $8\,C^2N^2H^4S^2 = 4CS^2 + 8\,HS + 5\,NH^3 + C^{12}N^{11}H^9$. Es geht hierbei zu keiner Periode freies Ammoniak über. [Die frühere entgegengesetzte Angabe Liebig's wäre, falls seine Gleichung richtig ist, wahrscheinlicher, denn bei gewöhnlicher Temperatur kann nicht das Einfach-, nur das Zweifach-Hydrothion-Ammoniak bestehen, und die 8HS reichen also blofs für $4NH^3$ hin, während nach obiger Gleichung $5NH^3$ frei werden.] — Der gelbgrauweifse Rückstand, durch Waschen mit kaltem Wasser, welches schwierig vor sich geht, vom Chlorkalium befreit, lässt die Verbindung des Melams mit Salzsäure, welche das Melam einem Theil des Salmiaks entzogen hat. Liebig (*Ann. Pharm.* 10, 10; 53, 333).

Bei der trocknen Destillation des Schwefelcyanammoniums entwickelt sich allerdings Schwefelkohlenstoff, Hydrothion und Ammoniak, aber der Rückstand besteht aus Völckel's Polien, $C^6N^6H^6$, und zwar nach folgender Gleichung: $4C^2N^2H^4S^2 = 2CS^2 + 4HS + 2NH^3 + C^6N^6H^6$. Laurent u. Gerhardt (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 97). vgl. Gerhardt (*Compt. rend.* 18, 159; auch *J. pr. Chem.* 31, 438).

Das Schwefelcyanammonium fängt erst bei 205° an, sich zu zersetzen, kommt in schwaches Kochen, entwickelt zuerst Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff und die unten zu nennenden Producte, doch hört bei 205° die Zer-

setzung nach einiger Zeit fast ganz auf. Erhitzt man dann einige Grade stärker, so fängt sie wieder an, aber selbst bei allmäligem Steigen bis auf 250° bleibt der Rückstand noch flüssig, zeigt sich jedoch dunkler gefärbt. Erhitzt man dann noch so lange auf 260 bis 270°, bis die anfangs stürmische Gasentwicklung schwach wird, so sind vom Anfang der Erhitzung an folgende flüchtige Producte entwickelt: Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff, Mehrfach-Schwefelammonium, hydrothiocarbonsaures Ammoniak (in gelben federartigen Krystallen), blausaures Ammoniak und schwefelblausaures Ammoniak. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand hält: Unzersetztes schwefelblausaures Ammoniak, durch kaltes Wasser ausziehbar; einen aus dem kochenden wässrigen Auszuge beim Erkalten niederfallenden gelben Körper; Alphensulfid, $C^{10}N^{10}H^{10}S^2$; wenig Phelensulfid, $C^{12}N^{12}H^{12}S^2$, und einen rothen krystallischen Körper (diese 3 durch heifses Wasser ausziehbar); und wenig bräunlichen Körper nebst Schwefel (diese 2 nach dem Auskochen mit Wasser bleibend). — Also verliert das schwefelblausaure Ammoniak beim Erhitzen zuerst einen Theil seines Ammoniaks; hierauf zerfällt die meiste Schwefelblausäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, welche letztere sich mit Ammoniak verflüchtigt, während die Ueberschwefelblausäure verschiedenartige Zersetzungen erleidet, wodurch unter Hinzutritt des übrigen Ammoniaks die genannten Producte erzeugt werden. VÖLCKEL. — Erhitzt man das schwefelblausaure Ammoniak bis auf 300°, so entwickeln sich dieselben Producte, wie bei 250°, aber der Rückstand wird dickflüssiger und hält, durch kaltes Wasser ausziehbares, schwefelblausaures Ammoniak, durch heifses Wasser ausziehbares Phelensulfid und Argensulfid, $C^{16}N^{16}H^{16}S^2$, und zurückbleibendes Polien, $C^6N^6H^6$, mit kleinen Mengen anderer Producte gemengt. — Bei längerem Erhitzen auf 310 bis 320° wird das schwefelblausaure Ammoniak, unter Entwicklung derselben flüchtigen Producte, fast vollständig zersetzt; der Rückstand wird hierbei allmälig teigartig, dann fest, und besteht fast ganz aus Polien, mit einer kleinen Menge der bei 300° erzeugten fixen Producte. VÖLCKEL (*Pogg.* 61, 353; 63, 106; 65, 312). [Ob die vielen von VÖLCKEL unterschiedenen Sulfide eigenthümliche Verbindungen und nicht gröfstentheils blofse Gemenge sind, bleibt noch zu ermitteln.]

Das schwefelblausaure Ammoniak ist zerfliefslich und leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Schwefelcyankalium. — *Darstellung.* 1. Ein inniges Gemenge aus 2 Th. Blutlaugensalz und 1 Th. Schwefel wird in einem Glase oder bedeckten Tiegel unter Umrühren mit einem Eisenstabe gelinde, lange nicht bis zum Glühen erhitzt, am besten im Sandbade, bis die Masse ruhig fliefst und keine Blasen mehr wirft, und bis eine Probe davon, in Wasser gelöst, mit verdünnten Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr, sondern eine blutrothe Färbung erzeugt. Die erkaltete schwarze Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgezogen. Die anfangs farblose Auflösung färbt sich an der Luft oder durch salpetrige Säure roth, sofern sie schwefelblausaures Eisenoxydul enthält, welches durch Oxydation in schwefelblausaures Eisenoxyd übergeht. Man fällt das Eisenoxydul heifs durch reines oder kohlensaures Kali, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. GROTTHUSS, A. VOGEL. Die Theorie dieses Vorgangs s. (IV, 369). — Bei zu kurzem Schmelzen bleibt Blutlaugensalz unzersetzt; bei zu langem wird das neben dem Schwefelcyankalium gebildete Schwefelcyaneisen, welches noch in Schwefelcyankalium umzuwandeln ist, zerstört, und zwar unter Bildung von Mellon, welches einen Theil des Schwefelcyankaliums in Mellonkalium umwandelt. Auch kann in der zu stark erhitzten Masse bei Luftzutritt kohlensaures, und nach VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 43, 88) auch cyansaures Kali entstehen. — Es ist dienlich, die vom gefällten Eisenoxydul abfiltrirte Flüssigkeit auf wenig abzudampfen und in warmem Weingeist von 36° Bm zu lösen. Dieser lässt Blutlaugensalz, kohlensaures Kali (von der Fällung des Eisens herrührend)

und andere Unreinigkeiten zurück, und das Filtrat, längere Zeit in die Kälte gestellt, lässt häufig Mellonkalium anschiefsen, worauf man filtrirt, destillirt und zum Krystallisiren abdampft. GM. — Da das kohlensaure Kali sich ein wenig in Weingeist löst, so fälle man das Eisen nicht vollständig durch kohlensaures Kali, sondern den Rest durch überschüssiges Hydrothionammoniak, worauf man dieses nach dem Filtriren durch Abdampfen und Schmelzen entfernt. LIEBIG (*Pogg.* 15, 553). — Um die Reinigung mit Weingeist zu sparen, neutralisirt MEILLET (*J. Pharm.* 27, 628) die vom gefällten Eisenoxydul abfiltrirte Flüssigkeit, falls sie alkalisch ist, mit Essigsäure, dampft ab, und reinigt die Krystalle des Schwefelcyankaliums durch Umkrystallisiren. Aus der Mutterlauge, welche das essigsaure Kali hält, gewinnt Er durch Fällung mit Bleizucker noch Schwefelcyanblei. — TURNER's (*Edinb. J. of Sc.* 5, 248) Methode, das Gemenge in einer offenen Porcellanschale unter Umrühren zu erhitzen, bis der entweichende Schwefelkohlenstoff aufgehört hat, mit Flamme zu verbrennen, gewährt eher Nachtheil, als Vortheil. — 2. Man erhitzt 46 Th. (1 At.) geröstetes Blutlaugensalz, 17 Th. (fast 1 At.) kohlensaures Kali und 32 Th. (8 At.) Schwefel, bis die Masse ruhig und klar fliefst, glüht zuletzt gelinde, um das gebildete unterschwefligsaure Kali zu zerstören, kocht die erkaltete Masse mit Weingeist aus, und filtrirt. Auf dem Filter bleibt Doppeltschwefeleisen in feinen Schuppen und schwefelsaures Kali (weder kohlensaures Kali, noch Mellonkalium); das wasserhelle Filtrat liefert Krystalle von reinem Schwefelcyankalium. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 50, 345; 51, 288.) [Vortheilhaft]. — 3. Man digerirt die wässrige Lösung von 65,2 Th. (1 At.) Cyankalium mit 32 Th. (2 At.) feingepulvertem Schwefel, bis zur Auflösung. Bei mehr Schwefel wird die Lösung gelblich durch Bildung von Mehrfach-Schwefelkalium. WIGGERS (*Ann. Pharm.* 29. 319). — 4. Man fällt wässriges Cyanquecksilber durch die genau angemessene Menge von Dreifach-Schwefelkalium, und filtrirt. DUFLOS (*Schw.* 65, 237). $HgCy + KS^3 = HgS + KCyS^2$. — 5. Man erhitzt ein Gemenge von 30 Th. Cyanquecksilber, 12 Th. Kalihydrat und 14 Th. Schwefel bis zum ruhigen Fliefsen, zieht die noch warme gepulverte schwarzgraue Masse mit absolutem Weingeist aus, und filtrirt vom Schwefelquecksilber (dem eine Spur laufendes Quecksilber anhängt) ab. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 252). Das aus dem Filtrat krystallisirte Schwefelcyankalium ist weniger zerfliefslich, als anderes. ARTUS, BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 10, 64). — PORRET kochte 3 bis 4 Th. Berlinerblau mit der wässrigen Lösung von 1 Th. Kalischwefelleber, säuerte das Filtrat mit Schwefelsäure schwach an, erhitzte es einige Zeit, stellte es dann kalt mit Braunsteinpulver zusammen, um das Schwefelkalium und unterschwefligsaure Kali zu zerstören, fällte aus dem Filtrate durch die gemischte Lösung von 2 Th. Kupfervitriol und 3 Th. Eisenvitriol Schwefelcyankupfer, und zersetzte dieses nach dem Auswaschen durch wässriges Kali.

Eigenschaften. Wasserhelle lange gestreifte Säulen und Nadeln, mit 4 Flächen zugespitzt; lange vor dem Glühen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzbar, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. GROTTHUSS. Schmeckt erst rettigartig, dann salzig kühlend, GROTTHUSS; schmeckt salzig kühlend, dem Salpeter ähnlich, BERZELIUS. Narkotisch giftig, wie Blausäure. A. VOGEL.

		Nach BERZELIUS.
2 C	12	12,35
N	14	14,40
K	39,2	40,33
2 S	32	32,92
C^2NK,S^2	97,2	100,00

Zersetzungen. 1. Das Schwefelcyankalium hält bei abgehaltener Luft mäfsige Glühhitze ohne Zersetzung aus, und bildet kein Melloukalium; aber an der Luft geglüht, verbrennt es zu schwefelsaurem Kali, und beim Erhitzen an feuchter Luft oder im feuchten Zustande entwickelt es Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak, während sich dem Rückstande Schwefelkalium beimengt. BERZELIUS. Sein Gemenge mit 5 Th. chlorsaurem Kali verpufft heftig, sowohl beim Stofs, als beim Berühren mit Vitriolöl. GROTTHUSS. Das Licht bei diesem Verpuffen ist purpurroth. JOHNSTON (*Schw.* 57, 379). — 2. Das wässrige Schwefelcyankalium zersetzt sich, auch in verschlossenen Flaschen, allmälig unter Bildung von Ammoniak; schneller beim Kochen. A. VOGEL. Um die Lösung haltbarer zu machen, versetze man sie daher mit Weingeist.

3. Leitet man trocknes *Chlorgas* über schmelzendes Schwefelcyankalium, so wird es unter heftigem Aufblähen gelb und undurchsichtig, immer dickflüssiger und zuletzt fest. Hierbei verflüchtigt sich Chlorschwefel und, sich in Nadeln sublimirendes, fixes Chlorcyan, 4 bis 5 Proc. des Schwefelcyankaliums betragend; zu einer gewissen Zeit erhebt sich ein dicker rother Dampf, der ein rothes und gelbrothes blättriges Sublimat bildet. Als Rückstand bleibt ein Gemenge von Chlorkalium und unreinem Mellon. LIEBIG. Erhitzt man das Schwefelcyankalium nicht über den Schmelzpunct, so ist der anfangs übergehende Chlorschwefel noch von einem andern Product begleitet; hierauf folgt das Chlorcyan. — Das rothe und gelbrothe Sublimat, durch Erwärmen an der Luft vom anhängenden Chlorcyan befreit, hält 67,9 Proc. Schwefel, und scheint eine dem Pseudoschwefelcyan ähnliche, aber schwefelreichere Verbindung zu sein. In trocknem Chlorgas gelinde erwärmt, geht es unter Entwicklung von Chlorschwefel in eine rothgelbe Verbindung über, welche blofs noch 57,05 Proc. Schwefel hält. Es löst sich nicht in wässrigem Kali, aber nach dem Abgiefsen desselben einem Theil nach in Wasser. — Zieht man aus dem Rückstande durch Wasser das Chlorkalium, so bleibt ein hellgelbes leichtes Pulver, welches ganz oder fast ganz frei von Schwefel ist, welches sich leicht in Alkalien und Salpetersäure löst, bei längerem Kochen mit dieser zu Cyanylsäure wird, und welches nach dem Glühen ganz mit dem Mellon übereinkommt. LIEBIG (*Pogg.* 15, 548; *Ann. Pharm.* 10, 6 u. 38; 43, 97).

Wenn man Chlorgas anwendet, welches mittelst Durchleitens durch Wasser, dann durch Chlorkalk von aller Salzsäure befreit, dann noch durch Chlorcalcium entwässert wurde, so erhält man fast blofs Chlorschwefel, Chlorcyan und Chlorkalium, und kein oder sehr wenig gelbrothes Sublimat und Mellon, deren Bildung vom Wasser abzuleiten sein möchte, welches im Schwefelcyankalium auch nach längerem Schmelzen zurückbleibt. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 43, 97; *Pogg.* 58, 152).

Chlorgas, durch wässriges Schwefelcyankalium geleitet, fällt pomeranzengelbes Pseudoschwefelcyan. Dieses ist um so rothgelber, je concentrirter die Lösung; bei sehr verdünnter entsteht es gar nicht. Die Flüssigkeit wird bald sehr sauer, und überschüssiges Chlor zersetzt den Niederschlag in Schwefelsäure, Kohlensäure und Salzsäure; und, wenn das Chlor nicht zu sehr überwiegt, auch in Ammoniak. LIEBIG (*Pogg.* 15, 548; *Ann. Pharm.* 39, 212; 50, 337). — Erhält man die concentrirte Lösung des Schwefelcyankaliums kalt, so entsteht beim Durchleiten des Chlors, aufser dem pomeranzengelben Niederschlage, Schwefelsäure und Blausäure (oder Cyan); aber Ammoniak und Kohlensäure entstehen nur, wenn dem Schwefelcyankalium cyansaures Kali beigemischt ist; beim Abdampfen des Filtrats bleibt unter Entwicklung von Salzsäure wenig schwefelsaures Kali nebst viel Chlorkalium. Zuerst bewirkt das Chlor folgende Zersetzung: $C^2NKS^2 + 7Cl + 6HO = KCl + 2SO^3 + 6HCl + C^2N$; hierauf wirken die hierbei erzeugten 8 At. Säure auf 8 weitere At. Schwefelcyankalium ein, und der totale Vorgang ist dann

folgender: $9C^2NKS^2 + 13Cl + 10HO = 2(KO,SO^3) + 7KCl + 6HCl + C^2N + 2C^8N^4S^8H^2O$. Völckel. — Beim Durchleiten von Chlor durch die Schwefelcyankaliumlösung entsteht gleich anfangs Schwefelsäure und Cyansäure. Nimmt man das Pseudoschwefelcyan als $C^{12}N^6H^3S^{12}O$, so ist die Gleichung: $6C^2NKS^2 + 6Cl + 3HO = C^{12}N^6H^3S^{12}O + 6KCl + 2O$; diese freiwerdenden 2 O veranlassen die Bildung von Schwefelsäure und Cyansäure. Aus einer verdünnten Lösung fällt Chlor, statt des Pseudoschwefelcyans, blassgelbe Hydrothiocyansäure. Parnell (*Phil. Mag. J.* 17, 249; auch *Ann. Pharm.* 39, 198). — Wenn bei der Zersetzung durch Chlor Cyansäure entstände, so müsste diese in Kohlensäure und Ammoniak übergehen, welche sich aber nicht vorfinden; auch erklärt sich aus Parnell's Gleichung nicht die Bildung von freier Salzsäure. Völckel.

Leitet man das Chlorgas durch concentrirtes Schwefelcyankalium, ohne abzukühlen, so erhitzt sich die Flüssigkeit bis zum Kochen, entwickelt unzersetzte Schwefelblausäure nebst Kohlensäure und wenig Cyan, und gibt einen gelben Niederschlag, während Salzsäure, Salmiak und saures schwefelsaures Kali gelöst bleibt. Der Niederschlag ist blasser gelb, als Pseudoschwefelcyan, hält 18,22 Proc. C, 1,26 H. und 55,86 S, ist also vielleicht $C^8N^4H^3S^9O$; er löst sich sehr wenig in kochendem Weingeist, und diese Lösung fällt Blei- und Silber-Salze gelb. Völckel. — Um die Bildung des Pseudoschwefelcyans aus Schwefelcyankalium zu erklären, geben Laurent u. Gerhardt (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 100), welche dem Pseudoschwefelcyan die Formel $C^6N^3HS^6$ beilegen, folgende Gleichung: $3C^2NHS^2 + 2Cl = 2HCl + C^6N^3HS^6$. Aber es sollte nicht die Zersetzung der Schwefelblausäure, sondern die des Schwefelcyankaliums durch Chlor dargelegt werden; versucht man letzteres, so erhält man die unwahrscheinliche Gleichung: $3C^2NKS^2 + 2Cl + HO = 2KCl + KO + C^6N^3HS^6$. Hiernach müsste die Flüssigkeit durch das KO alkalisch werden, aber sie wird bekanntlich sehr sauer, und zwar *von Anfang an.*

A. Vogel erhielt beim Durchleiten von Chlor durch (wahrscheinlich verdünnteres) wässriges Schwefelcyankalium keinen Niederschlag, indem sich aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelte.

4. Concentrirte *Salpetersäure* fällt aus wässrigem Schwefelcyankalium ebenfalls Pseudoschwefelcyan. Mischt man 2 bis 2½ Th. Salpetersäure von 1,43 Proc. spec. Gew. mit der kalten Lösung von 1 Th. Schwefelcyankalium in 3 Th. Wasser, giefst das Gemisch von den erzeugten Salpeterkrystallen ab, und erhitzt es gelinde, so kommt es auf einmal von selbst ins Kochen, und entwickelt unter heftigem Aufbrausen Stickoxyd und Kohlensäure, während Pseudoschwefelcyan niederfällt; die Flüssigkeit hält Schwefelsäure und Ammoniak. Bei mehr als 3 Th. Salpetersäure auf 1 Th. Schwefelcyankalium wird kein Pseudoschwefelcyan ausgeschieden. Liebig (*Pogg.* 15, 548). — Auch Völckel (*Ann. Pharm.* 43, 95) erhielt beim Erwärmen Stickoxyd, Kohlensäure, Schwefelsäure, Ammoniak und einen gelben Niederschlag. Da dieser 18,85 Proc. C, 1,25 H und 54,11 S hält, so betrachtet Er ihn als ein Gemenge von Pseudoschwefelcyan und Ueberschwefelblausäure; denn die durch die Salpetersäure freigemachte Schwefelblausäure zerfalle zu einem Theil in Blausäure und Ueberschwefelblausäure, zu einem zweiten, unter theilweiser Oxydation durch die Salpetersäure, in Pseudoschwefelcyan, und zu einem dritten unter völliger Oxydation in Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. — Betrachtet man das Pseudoschwefelcyan als $C^{12}N^6H^3S^{12}O$, so entsteht es durch den Sauerstoff der Salpetersäure nach folgender Gleichung: $6C^2NKS^2 + 3HO + 6NO^5 + 4O$ (der überschüssigen Salpetersäure) $= C^{12}N^6H^3S^{12}O + 6(KO,NO^5)$. Parnell.

5. Trocknes *salzsaures Gas*, über schmelzendes Schwefelcyankalium geleitet, zersetzt es sehr heftig. Es entwickelt sich Blausäure, Schwefelkohlenstoff und Salmiak, und es sublimirt sich eine dicke gelbrothe Masse. Dieses rothe Sublimat verbreitet an feuchter Luft saure Dämpfe, Eisenoxydsalze röthend. Es löst sich etwas in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser. Die rothgelbe Lösung röthet stark Lackmus, und röthet die Eisenoxydsalze gleich der Schwefelblausäure. So lange sie im Kochen

erhalten wird, entwickelt sie unter Aufbrausen Schwefelkohlenstoffdampf, selbst, wenn das rothe Sublimat vor dem Lösen in Wasser für sich erhitzt worden war. Beim Erkalten dieser wässrigen Lösung fällt ein rothgelbes, viel Schwefel haltendes Pulver nieder, nach dem Auswaschen gegen Lackmus neutral, sehr leicht in heifsem Wasser löslich, und daraus wieder unverändert zu erhalten. Diese Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd in dicken gelben Flocken, die, in der Flüssigkeit erhitzt, unter Entwicklung eines Gases, schwarz oder schwarzgrün werden. Das rothe Sublimat löst sich völlig in Weingeist zu einer rothen, Lackmus nicht röthenden, knoblauchartig riechenden Flüssigkeit. Liebig (*Pogg.* 34, 576). — Leitet man salzsaures Gas durch die gesättigte wässrige Lösung des Schwefelcyankaliums, und kühlt sie fortwährend gut ab, so bildet sich in der Lösung, unter Fällung von Ueberschwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure, welche wenig betragen, und oft ganz fehlen, ferner Blausäure, Ameisensäure und Ammoniak, aber kein Hydrothion. Die durch die Salzsäure abgeschiedene Schwefelblausäure zerfällt nämlich in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, und diese wird durch die überschüssige Salzsäure theilweise in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt. Die Kohlensäure und der Schwefelkohlenstoff rühren von einer andern Zersetzung eines Theils der Schwefelblausäure her, bei der zugleich Ammoniak entsteht: $C^2NHS^2 + 2HO = CO^2 + CS^2 + NH^3$. Völckel (*Ann. Pharm.* 43, 80). — Kocht man dagegen Schwefelcyankalium mit sehr überschüssiger Salzsäure, so erhält man Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. $C^2NHS^2 + 4HO = 2CO^2 + 2HS + NH^3$. Völckel. — Die Wirkung der verdünnteren stärkeren Säuren s. bei der Bereitung der wässrigen Schwefelblausäure (IV, 456 bis 457).

6. Beim Erhitzen von Schwefelcyankalium mit *Dreifach-Chlorantimon* erhält man, unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, Mellonkalium und Vierfach-Schwefelantimon. Liebig (*Handwörterb.* 1, 423). $4C^2NKS^2 + SbCl^3 = 2CS^2 + SbS^4 + 3KCl + C^6N^4K$. — 7. Mit überschüssigem *kohlensaurem Kali* schmilzt das Schwefelcyankalium zu einer dünnen Flüssigkeit zusammen, die anfangs Blasen entwickelt, dann ruhig fliefst, beim Erkalten nur sehr langsam erstarrt, und zwar zu einer braungelben Masse. Diese, mit Weingeist gekocht, liefert ein gelbes Filtrat, welches nach Ammoniak und Xanthonsäure riecht, und beim Erkalten viele Krystalle von unterschwefligsaurem Kali und einige Nadeln von Schwefel absetzt, aber auch unzersetztes Schwefelcyankalium hält. Gm. — Beim Glühen tritt das Schwefelcyankalium an *Silber* und andere *Metalle* den Schwefel ab. Grotthuss.

Das Schwefelcyankalium zerfliefst an der Luft und löst sich in Wasser reichlich unter starker Kälteerzeugung. Es löst sich auch in Weingeist, besonders reichlich in heifsem.

Schwefelcyannatrium. C^2NNaS^2. — Wässrige Schwefelblausäure, durch kohlensaures Natron neutralisirt, und im Wasserbade, dann unter der Glocke über Vitriolöl verdunstet, liefert langsam rhombische Tafeln; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Salz besser. Meitzendorff. Zerfliefsliche Rhomboeder. Porret. Das Salz, an der Luft stark erhitzt, zeigt bisweilen ein Erglühen. Mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es anfangs, unter Absatz gelber Flocken, Blausäure und Schwefelblausäure, hierauf schweflige Säure, dann Schwefelkohlenstoff und Cyangas, und

lässt schwefelsaures Natron. — Es ist sehr zerfliefslich und löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. MEITZENDORFF (*Pogg.* 56, 63).

		Krystallisirt	MEITZENDORFF
2 C	12	14,78	
N	14	17,24	
Na	23,2	28,57	27,81
2 S	32	39,41	
C^2NNa,S^2	81,2	100,00	

Wegen, den Krystallen anhängender, Feuchtigkeit wurde etwas zu wenig Natrium erhalten. MEITZENDORFF.

Schwefelcyanbaryum. C^2NBa,S^2. — 1. Man glüht Cyaneisenbaryum mit Schwefel. BERZELIUS (*Lehrb.*). — 2. Man neutralisirt Schwefelblausäure durch kohlensauren Baryt, und verdunstet das Filtrat erst im Wasserbade, dann über Vitriolöl. MEITZENDORFF.

Lange glänzende Nadeln. PORRET, BERZELIUS, MEITZENDORFF. Die Nadeln verwittern bei längerem Stehen über Vitriolöl, und verlieren zwischen 160 und 170° 12 Proc. Wasser. Der Rückstand, bei abgehaltener Luft stärker erhitzt, schmilzt unter Bräunung und krystallisirt beim Erkalten; doch hat sich, wahrscheinlich wegen noch vorhandenen Wassers, ein wenig Stickgas und Schwefel entwickelt und Kohle ausgeschieden. Nach dem Entwässern bei Luftzutritt erhitzt, entwickelt das Salz schweflige Säure, Stickgas, Cyangas und Schwefelkohlenstoff, wobei eine Schwefelflamme, zeigt in der Glühhitze eine Feuererscheinung, und lässt ein Gemenge von Schwefelbaryum, schwefelsaurem Baryt und kohlensaurem Baryt. — Das Salz ist zerfliefslich und leicht in Wasser und Weingeist löslich.

	Trocken				Krystallisirt	MEITZEND.
2 C	12	9,48	2 C	12	8,30	
N	14	11,06	N	14	9,68	
Ba	68,6	54,18	Ba	68,6	47,44	47,25
2 S	32	25,28	2 S	32	22,13	
			2 Aq	18	12,45	12,00
C^2NBaS^2	126,6	100,00	+ 2Aq	144,6	100,00	

Schwefelcyanstrontium. C^2NSr,S^2. — Wie das Baryumsalz nach 2) bereitet. Krystallisirt nach PORRET in zerfliefslichen Nadeln, nach MEITZENDORFF nur in Warzen, die über Vitriolöl verwittern, und ihre 3 At. Wasser beim Erhitzen nur schwierig verlieren, worauf sich der Rückstand zwischen 160 und 170° zu zersetzen beginnt, und dieselben Producte liefert, wie das Baryumsalz, und welche zerfliefsen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen.

		Krystallisirt	MEITZENDORFF
Sr	44	34,11	34,36
C^2NS^2	58	44,96	
3 Aq	27	20,93	
C^2NSrS^2+3Aq	129	100,00	

Schwefelcyancalcium. C^2NCa,S^2. — Eben so bereitet. Krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in Nadeln. PORRET. Liefert beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Vitriolöl undeutliche Krystalle, welche bei längerem Stehen über Vitriolöl verwittern, ihr Wasser zwischen 160 und 170° noch nicht völlig verlieren, wobei schon die Zersetzung beginnt, und sich bei stärkerem Erhitzen wie das Baryum-

salz verhalten. MEITZENDORFF. Zerfliefslich, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. PORRET, MEITZENDORFF.

	Krystallisirt		MEITZENDORFF
Ca	20	19,05	18,29
C^2NS^2	58	55,24	
3 Aq	27	25,71	
C^2NCa,S^2+3Aq	105	100,00	

Schwefelcyanmagnium. C^2NMg,S^2. — Dieselbe Bereitungsweise. Das getrocknete Salz hat ein glimmerartiges Ansehen, und ist zerfliefslich. PORRET. Die wässrige Lösung liefert über Vitriolöl undeutliche Krystalle, die sich ohne Zersetzung nicht von allem Wasser befreien lassen. Nach möglichstem Trocknen in verschlossenen Gefäfsen stärker erhitzt, schmilzt das Salz unter Aufblähen und Bräunung, entwickelt Stickgas und Hydrothion, und lässt einen festen pulvrigen Rückstand, aus welchem Wasser, unter Rücklassung von kohlensaurer Bittererde, Schwefelmagnium aufnimmt. — Das unzersetzte Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist. MEITZENDORFF.

	Krystallisirt		MEITZENDORFF
Mg	12	11,32	11,85
C^2NS^2	58	54,72	
4 Aq	36	33,96	
C^2NMg,S^2	106	100,00	

Schwefelcyanyttrium. — Die Lösung der kohlensauren Yttererde in Schwefelblausäure lässt beim freiwilligen Verdunsten eine farblose, sehr zerfliefsliche Masse. BERLIN.

Schwefelcyanalumium. — Das Alaunerdehydrat löst sich sehr langsam in warmer Schwefelblausäure. Das Filtrat, über Vitriolöl verdunstet, lässt ein Gummi, wohl das neutrale Salz; aber beim Abdampfen des Filtrats im Wasserbade scheiden sich, unter Verflüchtigung von Schwefelblausäure, gelbe Flocken ab, wohl von einem basischen Salze, welche über Vitriolöl zu einer harten, wenig in Säuren, aber in kochendem Kali löslichen Masse austrocknen. MEITZENDORFF. — PORRET erhielt luftbeständige Oktaeder [Alaun?]

Schwefelcyanmolybdän. — Sehr löslich. PORRET.

Schwefelcyanchrom. — Sehr löslich. PORRET.

Einfach-Schwefelcyanuran. — Die hellgrüne Lösung des Uranoxydulhydrats in Schwefelblausäure, über Vitriolöl verdunstet, lässt eine dunkelgrüne Krystallmasse, die jedoch etwas Anderthalb-Schwefelcyanuran und, beim Lösen in Wasser zurückbleibendes, Oxydoxydul beigemengt enthält. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 12).

Anderthalb-Schwefelcyanuran. — Leicht in Wasser löslich, PORRET; nicht in Weingeist löslich, BRANDES.

Einfach-Schwefelcyanmangan. — Die Lösung des kohlensauren Manganoxyduls in Schwefelblausäure liefert beim Verdunsten über Vitriolöl (farblose, PORRET) undeutliche Krystalle. Diese verlieren zwischen 160 und 170° ihr Krystallwasser, schmelzen dann, bei abgehaltener Luft stärker erhitzt, unter Bräunung, und Entwicklung von Stickgas, Cyangas und viel Schwefelkohlenstoff, und lassen nach

dem Glühen ein schwärzliches Pulver, gröfstentheils Schwefelmangan, welches sich in Salzsäure unter Hydrothionentwicklung löst, während ein schwarzes, vorzüglich aus Kohle bestehendes Pulver bleibt. Meitzendorff. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist, Meitzendorff; fast gar nicht in absolutem Weingeist, Grotthuss.

Schwefelcyanwismuth. — Wismuthoxydhydrat (durch Fällen des salpetersauren Wismuthoxyds mit Ammoniak erhalten) löst sich in wässriger Schwefelblausäure, während dabei die folgende Verbindung als gelbes Pulver niederfällt, zu einer gelbrothen Flüssigkeit, welche das Salz beim Abdampfen im Wasserbade als dunkelgelbrothes Pulver fallen lässt. Meitzendorff.

	Bei 100°		Meitzendorff
Bi	213	55,04	55,18
3 C^2NS^2	174	44,96	45,18
$C^6N^3BiS^6$	387	100,00	100,36

Wismuthoxyd-Schwefelcyanwismuth. — Das zuerst niederfallende gelbe Pulver (s. oben). Dasselbe lässt beim Glühen im Verschlossenen Schwefelwismuth, beim Glühen an der Luft Wismuthoxyd. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser, besonders wenn es nicht zuvor getrocknet wurde, zerfällt es in Wismuthoxyd und sich lösende Schwefelblausäure. Meitzendorff.

	Bei 100°		Meitzendorff
$Bi,3CyS^2$	387	28,23	27,96
4 BiO^3	948	69,14	68,49
4 Aq	36	2,63	3,55
$C^6N^3BiS^6,4BiO^3+4Aq$	1371	100,00	100,00

Schwefelcyanzink. — Die Schwefelblausäure wirkt nur wenig auf geglühtes Zinkoxyd, lässt sich aber durch frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd neutralisiren. Man erhält das Salz aus der weingeistigen Lösung in wasserfreien Krystallen. Es schmilzt unter Bräunung in verschlossenen Gefäfsen, entwickelt unter heftigem Aufbrausen Stickgas, Cyangas, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, und lässt einen schmutzig weifsen porosen Rückstand, der sich in Salzsäure unter Hydrothiongasentwicklung und Rücklassung eines gelben Pulvers löst. Dieses hält wahrscheinlich Mellon; es gibt beim Erhitzen im Glasrohr ein weifses Sublimat, welches mit Kali Ammoniak entwickelt; an der Luft erhitzt, verglimmt das gelbe Pulver. — Das Salz löst sich nicht sehr reichlich in Wasser und Weingeist. Meitzendorff.

	Krystallisirt		Meitzendorff
Zn	32	35,56	36,56
C^2NS^2	58	64,44	
C^2NZnS^2	90	100,00	

Schwefelcyanzink-Ammoniak. — Das Schwefelcyanzink löst sich leicht in Ammoniak; die Lösung, unter öfterem Zusatz von Ammoniak abgedampft, liefert beim Erkalten Krystalle; die Mutterlauge, unter frischem Zusatz von Ammoniak abgedampft, gibt einen weiteren Anschuss. — Rhombische Säulen, die 2 stumpfen Seitenkanten von 112° 45′, die 2 scharfen abgestumpft, die Säulen mit 4 Flächen zugespitzt, einem Rhombenoktaeder angehörig, doch mit ungleicher

Ausbildung des vorderen und hinteren Paares, was auf das 2- u. 1-gliedrige System hindeutet. — Wasser zersetzt die Krystalle unter Ausscheidung von Zinkoxyd. MEITZENDORFF.

	Krystallisirt		MEITZENDORFF
NH^3	17	15,89	15,68
Zn	32	29,91	30,22
C^2NS^2	58	54,20	
NH^3,C^2NZnS^2	107	100,00	

Schwefelcyankadmium. — Die mit kohlensaurem Kadmiumoxyd gesättigte Schwefelblausäure setzt schon bei schwacher Concentration im Wasserbade schwer lösliche wasserfreie farblose glänzende Krystalle dieses Salzes ab. MEITZENDORFF.

	Krystallisirt		MEITZENDORFF
Cd	56	49,12	48,66
C^2NS^2	58	50,88	
C^2NCdS^2	114	100,00	

Schwefelcyankadmium-Ammoniak. — Wird wie die entsprechende Zinkverbindung erhalten. — Weifse glänzende Krystalle, welche durch Wasser unter Abscheidung von Kadmiumoxyd zersetzt werden. MEITZENDORFF.

	Krystallisirt		MEITZENDORFF
NH^3	17	12,98	12,48
Cd	56	42,75	42,39
C^2NS^2	58	44,27	
NH^3,C^2NCdS^2	131	100,00	

Einfach-Schwefelcyanzinn. — Leicht in Wasser löslich. PORRET.

Schwefelcyanblei. — Das wässrige Gemisch von Bleizucker und Schwefelcyankalium setzt erst allmälig, schneller bei starkem Schütteln, glänzende gelbe Krystalle von Schwefelcyanblei ab, welche immer gröfser werden. Das Salz, bei abgehaltener Luft erhitzt, entwickelt unter heftigem Aufblähen Schwefelkohlenstoff und Schwefel, und lässt poroses, metallglänzendes Schwefelblei. LIEBIG (*Pogg.* 25, 546). Der Rückstand von der trocknen Destillation beträgt 88,33 Proc., worin das Schwefelblei nur 74 Proc. ausmachen kann. Die übrigen 14 Proc. sind mit Kohle gemengtes Mellon. RAMMELSBERG *Pogg.* 56, 94). — Durch trocknes Chlorgas zersetzt, liefert das Schwefelcyanblei Chlorschwefel und fixes Chlorcyan. Mit Salpetersäure gelinde erwärmt, wird es plötzlich mit grofser Heftigkeit zersetzt, unter Abscheidung von krystallischem schwefelsauren Bleioxyd, aber nicht von Schwefel. — Das in Wasser vertheilte Schwefelcyanblei wird durch Hydrothion nur einem sehr geringen Theile nach zersetzt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit bleibt frisches Schwefelcyanblei ganz weifs, auch beim Durchleiten von noch mehr Hydrothion. Wenn man hierauf mit Wasser verdünnt, so bleibt das Schwefelcyanblei noch weifs, aber wenn man dann noch mehr Hydrothion durchleitet, so erfolgt wieder einige Zersetzung, bis das zugesetzte Wasser auch wieder hinreichend mit Schwefelblausäure beladen ist. VÖLCKEL (*Pogg.* 58, 135). — JAMIESON (*Ann. Pharm.* 58, 264) erhielt nach der Sättigung des Wassers mit Hydrothion und Hinstellen der verschlossenen Flasche über Nacht meistens vollständige Zersetzung in Schwefelblei; jedenfalls, wenn das Wasser immer gewechselt wurde. [Diese Ver-

suche widersprechen sich nicht; es kommt alles auf das Verhältniss des Wassers zum Schwefelcyanblei an. Je gröfser dieses, um so weniger leicht entsteht eine wässrige Schwefelblausäure von solcher Concentration, dass dadurch die weitere Zersetzung durch das Hydrothion gehindert wird. — Das Salz löst sich nicht in kaltem Wasser; in kochendem zerfällt es in eine Lackmus röthende Flüssigkeit, und in ein gelbes unlösliches Pulver. LIEBIG. — Nach PORRET krystallisirt das Salz in Rhomboedern. vgl. auch BRANDES (*Taschenb.* 1819, 192).

	Krystallisirt		LIEBIG
Pb	104	64,20	63,81
C^2NS^2	58	35,80	
C^2NPbS^2	162	100,00	

Bleioxyd-Schwefelcyanblei. — Man fügt zu wässrigem Schwefelcyankalium Bleiessig, oder erst Bleizucker, dann Ammoniak. Der reichliche weifse käsige Niederschlag wird beim Trocknen gelblich und pulverig. Er entwickelt beim Glühen im Glasrohr ein Kohlensäure haltendes Gasgemenge, ohne Schwefel zu sublimiren. Er wird durch erwärmte Salpetersäure so heftig zersetzt, wie das Schwefelcyanblei, wobei fast alles Blei in 109,76 Proc. schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wird, und nur sehr wenig Blei in die saure Flüssigkeit übergeht. Er verhält sich gegen Chlor wie das Schwefelcyanblei. Er ist in Wasser völlig unlöslich. LIEBIG (*Pogg.* 15, 546).

			LIEBIG	PARNELL (*Phil. Mag. J.* 17, 250)
2 Pb	208	73,50	74,96	73,78
2 C	12	4,24		4,20
NS^2	46	16,26		
2 O	16	5,65		
H	1	0,35		0,39
C^2NPbS^2,PbO,HO	283	100,00		

Einfach-Schwefelcyaneisen. — Durch Lösen von Eisen in wässriger Schwefelblausäure [wobei sich etwas Hydrothion entwickelt und also Zersetzung eintritt] erhält man eine blass blaugrüne, süfslich herbe, Lackmus röthende Flüssigkeit, welche durch Luft, unter Fällung von Eisenocher, so wie durch Chlor, salpetrige Säure u. s. w. geröthet wird. BERZELIUS (*Lehrb.*). Eine ähnliche Flüssigkeit entsteht beim wässrigen Vermischen von Schwefelcyankalium und Eisenvitriol. MEITZENDORFF.

Anderthalb-Schwefelcyaneisen. — Die blutrothe Lösung des frischgefällten Eisenoxydhydrats in der Säure krystallisirt nach PORRET beim Verdunsten in Luft über Vitriolöl schwierig, nach GROTTHUSS nicht. Die nach dem Abdampfen bleibende Masse erscheint bei auffallendem Lichte schwarz, und ist zerfliefslich. GROTTHUSS. — Die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen im Wasserbade theilweise, so dass beim Wiederauflösen in Wasser Eisenoxydhydrat, frei von Schwefelcyan, ungelöst bleibt; der abgedampfte Rückstand entwickelt, in einer Retorte erhitzt, Stickgas, Cyan und Schwefelkohlenstoff, und lässt schwarzes pulvriges, Kohlenstoff haltendes Schwefeleisen. Bei wiederholtem Abdampfen zur Trockne und Wiederauflösen erhält man eine farblose Flüssigkeit, Einfach-Schwefelcyaneisen und Schwefelsäure haltend. Die verdünnte Lösung entfärbt sich schon beim Ko-

chen mehr oder weniger unter Bildung von Schwefelsäure, worauf ein Alkali schwarzes Eisenoxydoxydulhydrat fällt. Wahrseheinlich entsteht hierbei zugleich Blausäure. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Weingeist entfärbt sie sich, entwickelt Blausäure unter Bildung eines braunen Niederschlags, und gibt hierauf, beim Uebersättigen mit einer Säure, Berlinerblau. MEITZENDORFF.

Die Lösung in wenig Wasser ist dunkelblutroth, in viel Wasser rothgelb. Unrein erhält man dieselbe durch Mischen eines Eisenoxydsalzes mit Schwefelblausäure oder Schwefelcyankalium. Die Flüssigkeit entfärbt sich im Sonnenlichte allmälig, GROTTHUSS, A. VOGEL, und sogleich durch Hydrothion, Einfachchlorzinn und andere desoxydirende Stoffe durch Bildung von Oxydulsalz, worauf Luft oder salpetrige Säure sogleich wieder Röthung bewirken. A. VOGEL. Chlorgoldlösung entfärbt die Flüssigkeit unter Bildung eines gelben Niederschlags [von Schwefelcyangold?]. A. VOGEL. Alkalien entfärben sie durch Fällung von Eisenoxyd. Von mehreren Säuren, wie von Phosphorsäure, Arsensäure, Iodsäure und Oxalsäure, reichen schon kleine Mengen zur Entfärbung der Flüssigkeit hin, worauf ein Eisenoxydsalz die Röthung wiederherstellt. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 44, 216). Aber Salzsäure wirkt nicht entfärbend; selbst in concentrirter Salzsäure wird eine Spur von Anderthalbchloreisen durch die Röthung verrathen, welche wenig Schwefelcyankalium darin hervorbringt. Salpetersäure entfärbt die Flüssigkeit durch Zerstörung des Schwefelcyans, daher frisch hinzugefügtes Eisenoxydsalz sie nicht wieder hervorbringt. PELOUZE. — Das Salz ist auch in absolutem Weingeist löslich. GROTTHUSS.

Schwefelcyankobalt. — Die schön rothe Lösung des frisch gefällten Kobaltoxyduls in Schwefelblausäure, im Wasserbade abgedampft, färbt sich bei gröfserer Concentration blau, gibt aber keine deutliche Krystalle, und trocknet über Vitriolöl zu einer gelbbraunen Krystallmasse ein, welche 31,9 Proc. Kobalt hält, also wohl $2C^2NCoS^2,Aq$. Sie wird in der Hitze zersetzt und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. MEITZENDORFF. — Fällt man concentrirtes wässriges schwefelsaures Kobaltoxydul durch weingeistiges Schwefelcyankalium, so liefert die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte blaue Flüssigkeit beim Verdunsten blaue Säulen, welche an der Luft zu einer erst violetten, dann rosenrothen Flüssigkeit zerfliefsen, welche durch mehr Wasser fast farblos, aber durch Weingeist lebhaft blau wird. GROTTHUSS (*Gilb.* 61, 70).

Schwefelcyankobalt-Ammoniak. — Die braunrothe Lösung des Schwefelcyankobalts in Ammoniak, unter öfterer Ersetzung des Ammoniaks abgedampft, dann über Vitriolöl verdunstet, trocknet zu einem rothbraunen, mit kleinen Krystallen vermengten Pulver ein. Die, zerfliefslichen, Krystalle lassen sich durch Weingeist ausziehen, und schiefsen beim Verdunsten über Vitriolöl wieder an; das braunrothe Pulver löst sich in Wasser mit schön rother Farbe. Sowohl Krystalle als Pulver halten Schwefelcyankobalt und Ammoniak. MEITZENDORFF.

Schwefelcyannickel. — Die grüne Lösung des frisch gefällten

kohlensauren Nickeloxyduls in Schwefelblausäure wird beim freiwilligen Verdunsten syrupartig, ohne zu krystallisiren, und trocknet über Vitriolöl zu einem gelblichen Krystallpulver ein. Dieses hält 31,82 Proc. Wasser, ist also $2C^2NNiS^2,Aq$. Es verliert bei 150° sein Wasser, entwickelt bei stärkerem Erhitzen im Verschlossenen Stickgas, Cyangas, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, und lässt ein braunes Pulver, welches sich in Salzsäure unter Hydrothionentwicklung theilweise löst, während ein schwarzer Rückstand bleibt, der beim Erhitzen im Löffel verglimmt und Nickeloxydul lässt. MEITZENDORFF.

Schwefelcyannickel-Ammoniak. — Die blaue Lösung des vorhergehenden Salzes in Ammoniak, im Wasserbade verdunstet, gibt beim Erkalten blaue Krystalle, welche langsam verwittern und durch Wasser unter Abscheidung von Nickeloxydul und Freiwerden von Ammoniak zersetzt werden. MEITZENDORFF.

			MEITZENDORFF
$2 NH^3$	34	27,99	27,15
Ni	29,5	24,28	24,80
C^2NS^2	58	47,73	
NH^3,C^2NNiS^2	121,5	100,00	

Halb-Schwefelcyankupfer. C^2NCu^2,S^2. — Entsteht bei der Digestion von Kupferoxydulhydrat mit Schwefelblausäure oder mit einem Gemisch von wässrigem Schwefelcyankalium und von nicht überschüssiger Salzsäure, BERZELIUS; beim Fällen eines Kupferoxydulsalzes durch Schwefelcyankalium; beim Fällen einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol, welche mit Eisenvitriol (auf 2 Th. Kupfervitriol 3 Th. Eisenvitriol) PORRET, oder mit schwefliger Säure versetzt ist, durch Schwefelcyankalium. Mit Eisenvitriol: $KCyS^2 + 2(CuO,SO^3) + 2(FeO,SO^3) = Cu^2CyS^2 + KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3$. Mit schwefliger Säure: $KCyS^2 + 2(CuO,SO^3) + SO^2 = Cu^2CyS^2 + KO,3SO^3$. — Aber auch ohne Zusatz eines desoxydirenden Mittels bildet Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd beim Behandeln mit hinreichend verdünnter Schwefelblausäure, oder ein gelöstes Kupferoxydsalz mit hinreichend verdünntem Schwefelcyankalium nach einiger Zeit Halb-Schwefelcyankupfer, CLAUS (*J. pr. Chem.* 15, 401), MEITZENDORFF; auch erscheint es nach Letzterem in diesem Falle nicht weifs, sondern gelblich (vgl. Einfach-Schwefelcyankupfer, Zersetzung durch Wasser). — Den mittelst des Eisenvitriols erhaltenen Niederschlag wasche man, um ihn frei von Eisenoxyd und rein weifs zu erhalten, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser. LIEBIG.

Weifses Pulver.

			CLAUS bei 115°	MEITZENDORFF bei 115°	PORRET
2 Cu	64	52,46	50,3	51,21	56,13
C^2NS^2	58	47,54	46,7	47,25	
HO			3,0	1,54	
$C^2NCu^2S^2$	122	100,00	100,0	100,00	

Das Salz hält also noch bei 115° Wasser zurück; aber viel weniger, als 1 At. — Durch Erhitzen in einer offenen Schale, bis es anfängt sich zu bräunen, wird es völlig entwässert. LIEBIG.

Bei der trocknen Destillation zerfällt das Halb-Schwefelcyankupfer in Schwefelkohlenstoff und einen Rückstand, welcher aus Halb-Schwefelkupfer und Mellon besteht; bei noch stärkerem Erhitzen bleibt unter Austreibung von Schwefel Mellonkupfer, welches erst bei noch stärkerer Hitze zersetzt wird. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 50,

347). — $4 C^2NCu^2S^2 = 2 CS^2 + 4Cu^2S + C^6N^4$; hierauf wohl: $4Cu^2 + C^6N^4 = Cu^2C^6N^4 + 3Cu^2S + S$. —

Das bei 130° getrocknete Salz, in einer Retorte stärker erhitzt, bräunt sich, entwickelt zuerst wenig Gas und wenig freien Schwefel, hierauf viel Schwefelkohlenstoff, nebst Stickgas und Cyangas, und lässt ein schwarzes Pulver mit Krystallflittern, aus welchem Salzsäure unter Hydrothionentwicklung wenig löst, Salpetersäure mehr unter Bildung von Schwefelsäure, und Salpetersalzsäure noch mehr unter Rücklassung von Mellon. Also scheint der Rückstand ein Gemenge von Schwefelkupfer und Mellon zu sein. MEITZENDORFF. — Bei 200° entwickelt das Salz nur ein wenig Wasser ohne weitere Zersetzung; bei stärkerer Hitze schwärzt es sich, entwickelt Schwefelblausäure, Cyan, Schwefelkohlenstoff, freien Schwefel und kohlensaures Ammoniak, und lässt eine schwarze Masse, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure schwefelsäurehaltende Kupferlösung liefert, während ein gelber aus Kupfer und Schwefel [und Mellon?] bestehender Rückstand bleibt. CLAUS. — Das getrocknete Salz entwickelt bei der trocknen Destillation 6,67 (12,5 GROTTH.) Proc. Wasser, hierauf Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Cyan und Stickgas, und bisweilen auch etwas Schwefelblausäure. Vor dem Erhitzen mit seinem halben Gewicht Kupferfeile gemengt, entwickelt es viel mehr Gas, das sich wie Cyan verhält. PORRET. — An der Luft erhitzt, verbrennt das Halb-Schwefelcyankupfer mit blauer Flamme. — Es verpufft, mit 5 Th. chlorsaurem Kali gemengt, heftig durch Schlag, Wärme, Elektricität oder Vitriolöl. PORRET. — Es wird durch Digestion mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zersetzt. GROTTHUSS. — Concentrirte Salpetersäure schwärzt das Salz unter Aufbrausen, durch Bildung von Einfach-Schwefelcyankupfer, und löst dieses dann unter zunehmendem Aufbrausen zu einer grünen Flüssigkeit auf, in welcher der Schwefel als Schwefelsäure enthalten ist. CLAUS, MEITZENDORFF. — Heifses Vitriolöl bildet unter Entwicklung von schwefliger Säure schwefelsaures Kupferoxyd; bei sehr wenig Vitriolöl scheidet sich ein schwarzer Körper aus, der zum Theil aus Schwefelkupfer besteht. MEITZENDORFF. — Kalte concentrirte Salzsäure wirkt wenig ein, erhitzte löst das Halb-Schwefelcyankupfer auf, wenn sie wenig beträgt, unter Ausscheidung von Halbchlorkupfer. MEITZENDORFF. — Nach GROTTHUSS wirkt selbst kochende Salzsäure (wohl verdünnte?) nicht merklich zersetzend. — Hydrothion zersetzt das Halb-Schwefelcyankupfer blofs bei Gegenwart von Wasser, und zwar unter Bildung von Schwefelkupfer. PORRET. Das in Wasser vertheilte Halb-Schwefelcyankupfer verhält sich gegen Hydrothion ganz wie das Schwefelcyanblei (IV, 469); es wird nur noch weniger zersetzt, so dass es sich nur bräunlich färbt; sobald das Wasser mit einer gewissen kleinen Menge von Schwefelblausäure beladen ist, hört die weitere Zersetzung auf. VÖLCKEL. — Andererseits fand JAMIESON hier dieselben Verhältnisse wie bei Schwefelcyanblei (IV, 469). — Wässrige fixe Alkalien scheiden aus dem Halb-Schwefelcyankupfer unter Bildung von Schwefelcyan-Alkalimetall, Kupferoxydulhydrat aus. PORRET, CLAUS. — Das Halbschwefelcyankupfer löst sich nicht in Wasser und in solchen Säuren, die nicht sersetzend wirken. PORRET. Es löst sich in wässrigem Ammoniak in frischgefälltem Zustande völlig, nach dem Trocknen unter Rücklassung eines gelben basischen Salzes, und einer farblosen, sich an der Luft bläuenden Flüssigkeit. CLAUS.

Einfach-Schwefelcyankupfer. — 1. Man übergiefst Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd mit überschüssiger concentrirter Schwefelblausäure. CLAUS, MEITZENDORFF. — 2. Man fällt in concentrirter wässriger Lösung ein Kupferoxydsalz durch nicht überschüssiges Schwefelcyankalium. CLAUS, MEITZENDORFF. — Bei Ueberschuss von Schwefelcyankalium erhält man einen grauen Niederschlag. CLAUS. Der Niederschlag wird grau bei minder concentrirten Lösungen, wegen Verunreinigung mit Halb-Schwefelcyankupfer; die über ihm stehende Flüssigkeit ist durch etwas gelöst bleibendes Einfach-Cyankupfer bräunlich gefärbt. MEITZENDORFF. — Der Niederschlag würde beim Auswaschen mit Wasser zersetzt werden, CLAUS; man presse ihn daher zwischen Papier aus und trockne ihn über Vitriolöl, MEITZENDORFF. — Bei Anwendung verdünnter Lösungen erhält man keinen Niederschlag, sondern ein gelbgrünes Gemisch, aus welchem schweflige Säure, schwefeligsaures Kali, Einfach-Chlorzinn Eisenvitriol oder in Salzsäure gelöstes Halb-Chlorkupfer weifses Halb-Schwefelcyankupfer fällt. PORRET.

Sammetschwarzes Pulver, nach dem Trocknen geruchlos. CLAUS, MEITZENDORFF.

			MEITZENDORFF	CLAUS
Cu	32	35,56	35,56	35,9
C^2NS^2	58	64,44	64,21	59,7
C^2NCuS^2	90	100,00	99,77	95,6

Das von MEITZENDORFF analysirte Salz war bei 100° über Vitriolöl getrocknet; sowohl Er, als CLAUS, bestimmte die Menge des Schwefelcyans aus der des erhaltenen schwefelsauren Baryts.

Das Salz zersetzt sich nicht weit über 100°; es entwickelt bei der trocknen Destillation etwas Schwefelblausäure, dann Schwefelkohlenstoff, hierauf ziemlich viel freien Schwefel, und lässt einen braunen Rückstand, der bei der Behandlung mit Salpetersalzsäure einen gelben, dem Mellon ähnlichen Körper lässt. CLAUS. Nach MEITZENDORFF erhält man wenig Cyangas, viel Stickgas und Schwefelkohlenstoff und, als Rückstand, ein mit Krystallflittern gemengtes schwarzbraunes Pulver, aus Schwefelkupfer und einem mellonähnlichen Körper bestehend. — Das Salz färbt sich unter Salpetersäure anfangs weifs und löst sich dann unter Bildung von Schwefelsäure. Es löst sich in warmem Vitriolöl, wobei es sich anfangs weifs färbt; in weniger Vitriolöl löst es sich unter Abscheidung eines schwarzen Körpers, welcher Schwefelkupfer hält. Es löst sich nicht in kalter, aber in heifser Salzsäure unter vorheriger weifser Färbung. MEITZENDORFF. — Bei der Behandlung mit wenig Wasser verwandelt es sich in ein graues Gemenge von Halb- und Einfach-Schwefelcyankupfer; mit mehr Wasser völlig in weifses Halb-Schwefelcyankupfer. Die hierbei gebildete grüne wässrige Lösung hält Schwefelblausäure. An feuchter Luft erhält es daher durch begierige Aufnahme von Wasser den Geruch nach Schwefelblausäure. CLAUS. — Das getrocknete Salz erleidet die Zersetzung durch Wasser langsamer; sie wird durch Wärme beschleunigt. Das Wasser hält aufser Schwefelblausäure auch Blausäure und Schwefelsäure, und die Menge der Zersetzungsproducte entspricht ziemlich genau folgender Gleichung: $12C^2NCuS^2 + 6HO = 2SO^3 + C^2NH + 5C^2NHS^2 + 6C^2NCu^2S^2$. MEITZENDORFF. — Weingeist bewirkt dieselbe Zersetzung, wie Wasser, nur langsamer; siedender wirkt jedoch schneller als kalter. CLAUS. — Sehr concentrirtes Schwefelcyan-

kalium löst das Salz unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefelblausäure zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher Wasser Halb-Schwefelcyankupfer fällt. — Wässriges Kali scheidet aus dem Salze ein gelbgrünes Gemenge von Kupferoxydul- und Kupferoxyd-Hydrat. Ammoniak löst das Salz mit sattblauer Farbe unter Rücklassung desselben basischen Salzes, wie beim Halb-Schwefelcyankupfer. CLAUS (*J. pr. Chem.* 15, 401).

Halb-Schwefelcyankupfer-Ammoniak. — Die Lösung des Halb-Schwefelcyankupfers in warmem Ammoniak gibt beim Erkalten dünne graue Krystallblättchen. Hindert man nicht durch Abhaltung der Luft die Bläuung der Flüssigkeit, so erscheinen die Blättchen in der Flüssigkeit stahlblau. MEITZENDORFF.

Einfach-Schwefelcyankupfer-Ammoniak. — Man löst das Einfach-Schwefelcyankupfer in Ammoniak, oder digerirt das Halb-Schwefelcyankupfer an der Luft mit Ammoniak, dampft die Lösung unter öfterer Ersetzung des Ammoniaks ab, und lässt sie zuletzt entweder über Vitriolöl verdunsten, oder versetzt sie mit absolutem Weingeist. In beiden Fällen erhält man kleine blaue Nadeln, welche in einer Retorte bei mäfsiger Wärme unter starkem Blasenwerfen schmelzen, und zuerst ein krystallisches Sublimat von Schwefelcyanammonium liefern, hierauf Stickgas, Cyangas und freien Schwefel entwickeln, und Schwefelkupfer nebst einer Mellon-artigen Substanz lassen. MEITZENDORFF.

			MEITZENDORFF
NH^3	17	15,89	16,01
Cu	32	29,91	30,54
C^2NS^2	58	54,20	
NH^3,C^2NCuS^2	107	100,00	

Halb-Schwefelcyanquecksilber. — Durch Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyduls mittelst Schwefelcyankaliums. WÖHLER (*Gilb.* 69, 272). Die Lösungen müssen sehr verdünnt sein. CLAUS (*J. pr. Chem.* 15, 406). — Der weifse Niederschlag, nach dem Trocknen nicht bis zum Glühen erhitzt, bläht sich plötzlich, unter Entwicklung von Stickgas, Schwefelkohlenstoffdampf und Quecksilberdampf, zu einer sehr voluminosen schaumigen, aus graphitähnlichen Blättchen bestehenden, Kohlenstoff und Stickstoff haltenden Masse auf [Gemenge von Mellon und Schwefelquecksilber]. Dieselbe liefert bei stärkerem Erhitzen auch Zinnober; sie wird weder von kohlensaurem Kali, noch von den meisten, selbst concentrirten Säuren angegriffen, aber durch Salpetersalzsäure erst gelbweifs gefärbt, dann unter Stickoxydentwicklung gelöst. WÖHLER. CLAUS erhielt beim Erhitzen Schwefelkohlenstoff, Cyan, Schwefelquecksilber und, als Rückstand, Mellon. [Es muss aber auch freies Quecksilber übergehen, denn für Schwefelkohlenstoff und Schwefelquecksilber zugleich fehlt es an Schwefel.] — Das Halb-Schwefelcyanquecksilber wird wenig durch Salpetersäure angegriffen, aber sehr leicht selbst durch kalte Salpetersalzsäure. CLAUS. — Salzsäure oder Hydrothion zersetzt es in Chlor- oder Schwefel-Quecksilber und in Schwefelblausäure. WÖHLER.

			CLAUS
2Hg	200	77,52	77,19
C^2NS^2	58	22,48	22,73
$C^2NHg^2S^2$	258	100,00	99,92

Einfach-Schwefelcyanquecksilber. — Die mit Quecksilberoxyd gesättigte wässrige Schwefelblausäure liefert bei freiwilligem Verdunsten farblose, strahlig vereinigte Nadeln von scharfmetallischem Geschmack. Dieselben halten Wasser, und entwickeln beim Erhitzen mit vieler Heftigkeit Stickgas, Schwefelkohlenstoff, ein eigenthümlich riechendes Gas, und (nach *Berzelius Lehrb.*) auch kohlensaures Ammoniak; hierauf geben sie ein Sublimat von Zinnober und einen gelblichen oder bräunlichen [wohl Mellon haltenden] Rückstand. BERZELIUS (*Schw.* 31, 56).

Quecksilberoxyd-Schwefelcyanquecksilber. — Aus der in Wasser gelösten Verbindung des Einfach-Schwefelcyanquecksilbers mit Schwefelcyankalium fällt Ammoniak ein citronengelbes Pulver. Dasselbe, bis auf 180° erhitzt, zersetzt sich plötzlich mit einer kleinen Explosion, wodurch es zum Theil mit grauem Rauch und blauer Flamme und unter Entwicklung schwefliger Säure herausgeschleudert wird, entwickelt dann Quecksilber und Schwefelquecksilber, und lässt endlich Mellon. Mit gebranntem Kalk gemengt, lässt es sich ohne Explosion erhitzen, ohne dabei Ammoniak zu entwickeln; aber mit Kalkhydrat liefert es, gleich andern Schwefelcyanmetallen, kohlensaures Ammoniak. Wässrige Säuren und Alkalien wirken wenig ein, doch entziehen die Alkalien etwas Schwefelcyan, und kochendes Kali macht das Pulver, ohne alle Ammoniakentwicklung, missfarbig. CLAUS.

			CLAUS
3 Hg	300	80,21	79,8
C^2NS^2	58	15,51	15,6
2 O	16	4,28	
$C^2NHgS^2,2HgO$	374	100,00	

Ohne Zweifel gehört hierher auch die citronengelbe amorphe Substanz, welche BERZELIUS (*Schw.* 31, 57) bei längerer Digestion von wässriger Schwefelblausäure mit überschüssigem Quecksilberoxyd erhielt, und welche Er als Halb-Schwefelcyanquecksilber ansieht. Dieselbe löst sich in concentrirter Salzsäure, und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt; durch Digestion mit Kalilauge wird sie nicht zersetzt; auch nicht durch die meisten Säuren, dagegen durch längere Behandlung mit concentrirter Salpetersalzsäure.

Schwefelcyan-Quecksilberkalium. — Entsteht bei der Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls oder des Kalomels durch concentrirtes Schwefelcyankalium, unter Abscheidung der Hälfte des Quecksilbers. $2Hg^2Cl + 3KCyS^2 = 2KCl + 2Hg + KCyS^2,2HgCyS^2$. Man reibt daher Kalomel mit Schwefelcyankalium zu gleichen Theilen unter allmäligem Wasserzusatz zusammen, filtrirt vom schwarzen Gemenge von Quecksilber und unzersetzt gebliebenem Kalomel ab, und trennt mechanisch die beim Abdampfen erhaltenen Würfel und Oktaëder des Chlorkaliums von den gelben Tafeln, welche letztere, durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt, in schneeweifse, perlglänzende, schwere, strahlig vereinigte Nadeln übergehen. — Das Salz wird bei 180° gelb, dann schwarz, entwickelt bei stärkerem Erhitzen Cyan, Schwefelkohlenstoff, freien Schwefel und Schwefelquecksilber, und lässt Schwefelcyankalium, wahrscheinlich mit etwas Mellonkalium. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Ammoniak das citronengelbe Quecksilberoxyd-Schwefelcyanquecksilber; Kali fällt pome-

ranzengelbes Quecksilberoxyd, dem aber eine Spur Schwefelcyan hartnäckig anhängt. — Das Salz löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heifsem; sehr leicht in wässrigem Salmiak oder Chlorkalium, leicht in Weingeist, besonders kochendem, und auch in Aether. CLAUS (*J. pr. Chem.* 15, 407).

	Krystallisirt		CLAUS
K	39,2	9,49	9,1
2 Hg	200	48,40	47,1
3 CNS²	174	42,11	41,8
Aq			1,0
$C^2NKS^2,2C^2NHgS^2$	413,2	100,00	99,0

Die von CLAUS untersuchten Krystalle verloren in starker Hitze 1 Proc. Wasser.

Cyanquecksilber-Schwefelcyankalium. — Durch Lösen von 1 At. Schwefelcyankalium und 2 At. Cyanquecksilber in heifsem Wasser und Erkälten. — Breite Blätter und lange weifse glänzende Nadeln. E. BÖCKMANN (*Ann. Pharm.* 22, 153). Ohne Zweifel das schon von PORRET (*Schw.* 17, 288) beschriebene, wenig in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser lösliche silberglänzende Salz.

	Krystallisirt		BÖCKMANN
K	39,2	11,22	11,06
2 Hg	200	57,27	57,22
3 C²N	78	22,34	
2 S	32	9,17	9,11
$C^2NKS^2,2C^2NHg$	349,2	100,00	

Cyanquecksilber-Schwefelcyanbaryum. — Die Lösung des kohlensauren Baryts in Schwefelblausäure, warm mit Cyanquecksilber gemischt, liefert beim Erkalten kleine perlglänzende Blättchen. BÖCKMANN.

	Krystallisirt		BÖCKMANN
Ba	68,6	18,12	18,00
2 Hg	200	52,83	51,80
3 C²N	78	20,60	
2 S	32	8,45	8,45
$C^2NBaS^2,2C^2NHg$	378,6	100,00	

Cyanquecksilber-Schwefelcyancalcium. — Auf dieselbe Weise erhalten. — Weifse glänzende Blättchen. BÖCKMANN.

	Krystallisirt		BÖCKMANN
Ca	20	6,06	5,82
2 Hg	200	60,61	59,93
3 C²N	78	23,63	
2 S	32	9,70	9,13
$C^2NCaS^2,2C^2NHg$	330	100,00	

Cyanquecksilber-Schwefelcyanmagnium. — Ebenso bereitet. Weifses Krystallpulver. BÖCKMANN.

	Krystallisirt		BÖCKMANN
Mg	12	3,73	3,96
2 Hg	200	62,11	61,67
3 C²N	78	24,22	
2 S	32	9,94	10,10
$C^2NMgS^2,2C^2NHg$	322	100,00	

Schwefelcyan-Silber. C^2NAg,S^2. — Schwefelblausäure und Schwefelcyankalium erzeugen mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen käsigen Niederschlag. PORRET. — Das Schwefelcyansilber schwärzt sich im Lichte weniger, als das Chlorsilber. GROTTHUSS. Auch längere Zeit bei 200° getrocknet, entwickelt es bei stärkerem Erhitzen noch etwas Schwefelblausäure. VÖLCKEL. — Trocknes Chlorgas wirkt schon bei Mittelwärme auf trocknes Schwefelcyansilber, und färbt es unter Wärmeentwicklung und Bildung von Chlorschwefel, fixem Chlorcyan und einer Schwefelcyanverbindung, scharlachroth; erhitzt man es hierauf im Chlorstrom, so wird es gelbroth, und gibt ein gelbrothes Sublimat, welches wegen unvollständiger Zersetzung des Schwefelcyansilbers wenig beträgt. Dieses gelbrothe Sublimat liefert mit Kalium unter Entwicklung von Feuer und einem braunen Gase Schwefelcyankalium; es löst sich nicht in Wasser und Säuren, die Salpetersäure und das Vitriolöl ausgenommen. LIEBIG (*Pogg.* 15, 546). — Wurde das Chlorgas möglichst genau von Salzsäure und Wasser befreit, so liefert es mit Schwefelcyansilber blofs Chlorschwefel, Chlorcyan und Chlorsilber. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 43, 99). $3C^2NAgS^2 + 12Cl = 6SCl + 3AgCl + C^6N^3Cl^3$. — Wässriges Chlor zersetzt das Schwefelcyansilber in Chlorsilber, Schwefel, Ammoniak und Kohlensäure. GROTTHUSS (*Schw.* 20, 240). — Das Schwefelcyansilber löst sich in Ammoniak. Es löst sich nicht in Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder schwefelblausaurem Ammoniak. ASCHOFF (*N. Br. Arch.* 3, 18).

			PARNELL (*Phil. Mag. J.* 17, 250)
2 C	12	7,23	7,20
N	14	8,43	
Ag	108	65,06	
2 S	32	19,28	
H			0,05
C^2NAg,S^2	166	100,00	

Schwefelcyan-Gold. — Schwefelcyankalium, nicht die freie Schwefelblausäure, erzeugt mit Chlorgoldlösung einen fleischfarbenen, leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag. Der Niederschlag färbt sich mit Salzsäure dunkel purpurn, mit Alkalien, unter Verlust von etwas Schwefelcyan, gelb, und löst sich in Schwefelcyankalium mit Purpurfarbe. GROTTHUSS.

Zweifach-Schwefelcyanplatin. — Gelbweifs, nicht in Wasser, aber in wässrigen Säuren und wässrigen Chlormetallen löslich, hieraus wieder durch Wasser in gelbweifsen Flocken fällbar. GROTTHUSS.

Einfach-Schwefelcyanpallad. — Leicht in Wasser löslich. PORRET.

Schwefelhaltige Cyanverbindungen von zweifelhafter Constitution, vielleicht als gepaarte Verbindungen zu betrachten.

Es gehören hierher, in rohen Formeln ausgedrückt:
Hydrothionschwefelblausäure = $C^2NH^2S^3$.
Hydranzothin = $C^2NH^2S^4$.
Ueberschwefelblausäure = C^2NHS^3.
Pseudoschwefelcyan, von noch zweifelhafter Zusammensetzung.
Hydrothiocyansäure = $C^{10}N^5H^6S^{12}O^2$?
Anderthalb-Hydrothioncyan = $C^4N^2H^3S^3$.
Zweifach-Hydrothioncyan = $C^2NH^2S^2$.

Hydrothion-Schwefelblausäure.

$$C^2NH^2S^3 = C^2NH,HS = C^2AdS,S^2 = C^2Ad^2,S^2 + 2CS^2.$$

Zeise (1824). *Schw.* 41, 100 u. 170. — *Ann. Pharm.* 48, 95; auch *J. pr. Chem.* 30, 292.

Bildung, Darstellung und *Eigenschaften.* Beim Einwirken von Schwefelkohlenstoff auf mit Ammoniakgas gesättigten Weingeist (I, 642, unten), so wie bei der Behandlung des hydrothiocarbonsauren Ammoniaks mit Weingeist (I, 874) bildet sich das Ammoniaksalz. — Die Lösung dieses Salzes in 3 Th. Wasser wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure, die mit der doppelten Wassermenge verdünnt ist, gemischt, hierauf schnell mit einer gröfseren Menge von Wasser verdünnt, wodurch die Ausscheidung der Hydrothionschwefelblausäure bewirkt wird. — Diese ist ein wasserhelles Oel. (War die Menge des Wassers nicht richtig getroffen, so ist es gefärbt und undurchsichtig.) Es hält sich unter der sehr sauren Flüssigkeit einige Minuten, zersetzt sich jedoch während des Versuchs, es davon zu scheiden. Zeise.

Berechnung nach Zeise's Versuchen.

2 C	12	15,79
N	14	18,42
2 H	2	2,63
3 S	48	63,16
$C^2NH^2S^3$	76	100,00

Nach Zeise = C^2NHS^2,HS, d. h. Schwefelblausäure + Hydrothion; nach Berzelius (*Lehrb.*) und Völckel (*Pogg.* 63, 99) ebenfalls $C^2NH,S^2 + HS$, und es wird unter C^2NH nicht Blausäure, sondern ein hypothetisches Radical, *Uren* verstanden, so dass nicht Schwefelblausäure, sondern 1 At. *Urensulfid* mit 1 At. Hydrothion verbunden wäre; nach Laurent (*Revue scient.* 19, 151) C^2AdS,S^2. Die Formel $C^2Ad^2,S^2 + 2CS^2$ hat bei der Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindung Schwefelkohlenstoff liefert, noch am meisten Wahrscheinlichkeit.

Zersetzungen. 1. Uebergiefst man das krystallisirte hydrothionschwefelblausaure Ammoniak mit Schwefelsäure, die nur wenig verdünnt ist, so scheidet sich eine weifse talgartige Materie ab, welche sich nicht in Wasser löst, aber, damit einige Zeit in Berührung, sich zersetzt. Mischt man Schwefelsäure oder Salzsäure, die mit der 8fachen Wassermenge verdünnt ist, mit dem in 12 Th. Wasser gelösten Salze, so zeigt sich im anfangs klaren Gemisch nach einigen Minuten eine von unten nach oben sich verbreitende Trübung, welche bei weiterem Wasserzusatz verschwindet, nach einiger Zeit wieder erscheint, bei noch mehr Wasser wieder verschwindet, nach einiger Zeit wieder erscheint, u. s. f. bis zu starker Verdünnung; je gröfser diese aber wird, desto länger dauert es, bis sich die Trübung einstellt. Lässt man hierauf die Flüssigkeit 12 Stunden gut verschlossen stehen, so setzt sich Schwefelkohlenstoff nieder, und die Flüssigkeit hält ein Ammoniaksalz und wahrscheinlich auch Blausäure. $2C^2NH^2S^3 = C^2NH + NH^3 + 2CS^2 + S^2$. Die S^2 scheinen gelöst zu bleiben. Zeise. — Wässriges Chlor und Eisenoxydsalze scheiden aus der wässrigen, mit einer Säure übersättigten Lösung des hydrothionschwefelblausauren Ammoniaks weifse glänzende Schuppen von Hydranzothin, $C^2NH^2S^4$, ab. Zeise. s. *Hydranzothin.*

Die Verbindungen, welche die Hydrothion-Schwefelblausäure mit Salzbasen erzeugt, die *Schwefelcyanhydrate* von BERZELIUS, haben wahrscheinlich die Zusammensetzung $C^2NHMS^3 = C^2NHS^2,MS$, also gleichsam 1 At. Schwefelmetall auf 1 At. Schwefelblausäure. Die alkalischen Verbindungen sind farblos, die der schweren Metalle bald heller, bald dunkler gelb und selten weifs. Die alkalischen, in Wasser gelöst, verwandeln sich nahe bei 100° unter Ausscheidung von Schwefel in ein Schwefelcyanmetall. An der Luft erfolgt die Umwandlung der in Weingeist gelösten alkalischen Schwefelcyanmetalle unter Bildung von Schwefelkrystallen schon bei Mittelwärme. $C^2NHKS^3 + O = C^2NKS^2 + S + HO$. Sie geben mit Blei- und Quecksilber-Oxydsalzen einen weifsen Niederschlag, der von selbst, durch Bildung von Schwefelmetall und Schwefelblausäure, bald gelb, dann röthlich, dann schwarz wird, und mit Kupfer- und Silber-Oxydsalzen einen gelben, welcher in der Wärme dieselbe Veränderung erleidet. $C^2NHCuS^3 + CuS + C^2NHS^2$ Auch mit wässrigem Kali erleiden einige dieser Niederschläge dieselbe Zersetzung. $C^2NHCuS^3 + KO = CuS + C^2NKS^2 + HO$. ZEISE.

Hydrothionschwefelblausaures Ammoniak, Hydrothioncyan-Ammonium. $NH^3,C^2NH^2S^3 = C^2NH(NH^4)S^3$? — Man sättigt absoluten Weingeist bei 10 bis 12° völlig mit trocknem Ammoniakgas, mischt in einem weitmündigen Glase 100 Th. dieser Flüssigkeit mit 16 Th. Schwefelkohlenstoff, der in 40 Th. absolutem Weingeist gelöst ist, verschliefst das Glas sogleich luftdicht, schüttelt und überlässt es bei 15° 1/4 Stunde lang sich selbst. Aus der braun werdenden Flüssigkeit krystallisirt anfangs hydrothiocarbonsaures Ammoniak, dann, nach 1/2 Stunde, immer mehr hydrothion-schwefelblausaures. Bei zu starkem Abkühlen entsteht mehr hydrothiocarbonsaures Ammoniak. 1 1/2 Stunde nach vorgenommener Mischung giefst man die Flüssigkeit durch ein mit Weingeist getränktes Filter in ein andres ähnliches Glas, verschliefst es schnell und genau und lässt es dann zuerst bei + 15°, dann bei + 8 bis 0° stehen. In 24 Stunden ist das hydrothion-schwefelblausaure Ammoniak gröfstentheils krystallisirt; später krystallisirt nur wenig, und es kann wieder ein Theil zerstört werden. Daher giefst man die Flüssigkeit nach 30 bis 48 Stunden ab, wäscht das Salz einigemal mit sehr wenig eiskaltem Weingeist (dann noch mit Aether, BERZELIUS), bis sich dieser nicht mehr bedeutend färbt, und presst es zwischen Fliefspapier aus. Soll es sich beim Aufbewahren halten, so muss es noch im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet werden. Hält es etwas hydrothiocarbonsaures Ammoniak beigemengt, so setzt man es einige Augenblicke der Luft aus, wo dieses theils verdampft, theils zerfliefst, und sich in das untergelegte Fliefspapier zieht. Löst es sich mit Trübung in Wasser, so hält es Schwefelkohlenstoff. Gibt es mit Bleisalzen, statt eines weifsen, einen rothen Niederschlag, so hält es hydrothiocarbonsaures Ammoniak; röthet die über dem Bleiniederschlag befindliche Flüssigkeit gleich nach dessen Bildung die Eisenoxydsalze, so hält es schwefelblausaures Ammoniak. ZEISE.

Grofse, glänzende, bald mehr citronen-, bald mehr pomeranzengelbe Krystalle; neutral gegen Pflanzenfarben; im frischen Zustande geruchlos, nach dem Aussetzen an die Luft nach Hydrothion und Ammoniak riechend. ZEISE.

Berechnung nach ZEISE's Annahme.

2 C	12	12,90
2 N	28	30,11
5 H	5	5,38
3 S	48	51,61
$NH^3,C^2NH^2S^3$	93	100,00

Die Krystalle sind wasserfrei.

Das Salz schmilzt beim Erhitzen unter Aufbrausen, wird weifs, entwickelt bei 150° viel Hydrothiongas, wahrscheinlich mit Cyangas und Stickgas gemengt, Schwefelkohlenstoff, hydrothiocarbonsaures Ammoniak und ein weifses nadelförmiges Salz, welches blausaures Ammoniak zu sein scheint; es wird bei 200° immer brauner und dickflüssiger, entwickelt immer weniger von den genannten Stoffen, und ist endlich fest und in eine braune [mellonartige] Materie verwandelt. — Im nicht getrockneten Zustande aufbewahrt, zerfällt es nach einigen Wochen bei abgehaltener Luft in Hydrothion und in schwefelblausaures Ammoniak, bei Luftzutritt in Schwefel, Wasser und schwefelblausaures Ammoniak; eben so verhält sich das in Weingeist gelöste und der Luft dargebotene Salz; beim Erhitzen der weingeistigen Lösung erfolgt Bildung von hydrothionsaurem, unterschwefligsaurem und schwefelblausaurem Ammoniak, Absatz von Schwefel u. s. w.

Das Salz wird an der Luft feucht, löst sich ziemlich reichlich in Wasser zu einer gelblichen, bei Verdünnung farblosen Flüssigkeit. Es löst sich sehr langsam in kaltem, schneller in warmem Weingeist; noch langsamer in Aether; nicht in Steinöl. ZEISE.

Hydrothionschwefelcyan-Kalium. C^2NHKS^3? — Man fügt zu der concentrirten wässrigen Lösung des hydrothionschwefelblausauren Ammoniaks eine zur Zersetzung desselben nicht ganz hinreichende Menge von Kali, bringt das schwach erwärmte Gemisch ins Vacuum, um das Ammoniak zu entwickeln, setzt zum nicht mehr alkalisch reagirenden Rückstand wieder etwas Kali, lässt bei gelinder Wärme das Ammoniak wieder im Vacuum verdunsten, und wiederholt dieses Verfahren, bis der Rückstand das Curcumapapier bleibend röthet; worauf man durch Zusatz von etwas Ammoniaksalz und Verdunsten im Vacuum das überschüssige Kali neutralisirt. Die so erhaltene Flüssigkeit trocknet im Vacuum über Chlorcalcium zu einer weifsen Krystallmasse aus, in Wasser und Weingeist löslich. In der wässrigen Lösung verwandelt sich das Salz noch unter der Siedhitze unter Trübung und Absatz von Schwefel in Schwefelcyankalium, und in der weingeistigen Lösung an der Luft in einigen Tagen, unter Bildung von Schwefelkrystallen ZEISE (*Schw.* 41, 192).

Das *Baryumsalz* lässt sich wie das Kaliumsalz darstellen. ZEISE.

Das *Calciumsalz* wird eben so bereitet, unter Anwendung von Kalkmilch, worauf man den überschüssigen Kalk durch Weingeist fällt und das Filtrat im Vacuum zur Trockne verdunsten lässt. — Wasserhelle gummiartige Masse, die an der Luft schnell feucht wird. ZEISE.

Hydrothion-Schwefelcyanzink. — Das wässrige Ammoniaksalz

gibt mit Zinkvitriol einen weifsen, sehr langsam zunehmenden Niederschlag, in welchem sich in einigen Tagen einige olivengrüne pyramidale Krystalle erzeugen, welche das Zinksalz zu sein scheinen. ZEISE.

Hydrothion-Schwefelcyanblei. — Der durch das Ammoniaksalz mit Bleisalzen erzeugte weifse flockige Niederschlag zersetzt sich in 5 Minuten vollständig unter erst gelblicher, dann röthlicher, dann graulicher und zuletzt schwarzer Färbung in pulvriges Schwefelblei und Schwefelblausäure. Der eben gebildete, noch weifse Niederschlag löst sich in überschüssigem salpetersauren Bleioxyd, und diese Lösung fällt die Kupferoxydsalze gelb. ZEISE (*Schw.* 41, 174 u. 190).

Hydrothion-Schwefelcyaneisen? — Eisenoxydsalze geben mit dem Ammoniaksalz einen schwarzen Niederschlag, der sich jedoch schnell, besonders bei Ueberschuss von Säure oder von Eisensalz, in sich lösendes schwefelblausaures Eisenoxydul, und in Schuppen von Hydranzothin zersetzt. ZEISE.

Hydrothion-Schwefelcyankupfer. — Das Ammoniaksalz gibt mit Kupferoxydsalzen einen gelben flockigen Niederschlag. Derselbe, mit Wasser gewaschen und getrocknet, verändert sich nicht beim Aufbewahren; aber bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt er in Einfach-Schwefelkupfer und Schwefelblausäure, und beim Uebergiefsen mit Kalilauge sogleich in Einfach-Schwefelkupfer und Schwefelcyankalium (IV, 480). ZEISE.

Hydrothion-Schwefelcyanquecksilber. — Der weifse Niederschlag, welchen das Ammoniaksalz mit Quecksilberoxydsalzen erzeugt, zersetzt sich nicht ganz so schnell, wie die Bleiverbindung, unter erst gelber, dann rother, dann schwarzer Färbung. ZEISE.

Hydrothion-Schwefelcyansilber. — Das Ammoniaksalz fällt die sehr verdünnten Silbersalze gelb. ZEISE.

Hydranzothin.

$$C^2NH^2S^4 = C^4Ad^2S^2,S^6 = C^2Ad^2,S^4 + 2CS^2.$$

ZEISE. *Schw.* 41, 185 u. 195. — *Ann. Pharm.* 47, 36; 48, 95; auch *J. pr. Chem.* 29, 382 u. 30, 292.

Doppeltschwefelwasserstoff-Schwefelcyan ZEISE, *Dreifachschwefeluren-Schwefelwasserstoffsäure* VÖLCKEL, *Schwefelcyanbisulfhydrat.* — Von ZEISE 1824 entdeckt und untersucht.

Bildung. 1. Beim Versetzen von wässrigem hydrothionschwefelblausaurem Ammoniak mit wässrigem Chlor. Es entsteht zugleich schwefelblausaures Ammoniak und Salmiak $2(NH^3,C^2NH^2S^3) + Cl = C^2NH^2S^4 + NH^3,C^2NHS^2 + NH^4Cl$. — 2. Beim Versetzen von wässrigem hydrothionschwefelblausauren Ammoniak mit einem grofsen Ueberschuss von Schwefelsäure oder Salzsäure, dann sogleich mit einem Eisenoxydsalze. Die Gleichung ist hier dieselbe, nur wirkt hier, statt 1 Cl, 1 O des Eisenoxyds, und statt des Salmiaks entsteht z. B. bei Anwendung von Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniumoxyd. Das Eisenoxydsalz wird zu Oxydulsalz; bleibt etwas Oxydsalz in der Flüssigkeit, so wird es durch das schwefelblausaure Ammoniak geröthet. — Auch ohne Zusatz einer Säure liefern Eisenoxydsalze mit hydrothionschwefelblausaurem Ammoniak, Kali oder Baryt

diese Schuppen; nur geht hier die Bildung eines schwarzen Niederschlags voraus. ZEISE. Das Hydranzothin bildet sich nicht beim Zusammenbringen von Ueberschwefelblausäure mit Hydrothion. VÖLCKEL.

Darstellung. Man fügt zu der Lösung des hydrothionschwefelblausauren Ammoniaks unter fleifsigem Schütteln so lange Chlorwasser, bis sich ziemlich viel weifse Schuppen abgesetzt haben, giefst von ihnen die Flüssigkeit ab, wäscht sie sogleich auf einem Filter mit kaltem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr Eisenoxydsalze röthet, und trocknet sie an der Luft, oder besser im Vacuum. Man wende lieber zu wenig als zu viel Chlor an, denn bei zu viel Chlor mischt sich den Schuppen Schwefel [Pseudoschwefelcyan?] bei; man erkennt dieses daran, dass sich die Flüssigkeit nicht bald klärt. Bei zu verdünnter Lösung entstehen die Schuppen erst spät und bleiben zum Theil gelöst. Daher darf man auch nicht zu lange auswaschen. ZEISE. — Früher stellte ZEISE das Hydranzothin dar, indem Er 1 Th. hydrothionschwefelblausaures Ammoniak in 200 Th. Wasser löste, hierzu unter beständigem Umrühren so viel, mit der 18fachen Wassermenge verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure fügte, bis das Gemisch stark sauer reagirte, hierauf schnell, bevor sich Schwefelkohlenstoff absetzte, schwefelsaures oder salzsaures Eisenoxyd so lange in kleinen Antheilen zufügte, bis die Flüssigkeit einen röthlichgelben Schein annahm, hierauf die erzeugten Schuppen durch Decanthiren und Waschen mit kaltem Wasser reinigte und zwischen Papier auspresste.

Eigenschaften. Weifse glänzende Schuppen, denen der Boraxsäure ähnlich, ohne Geruch (nach längerem Aufbewahren etwas nach Hydrothion riechend). Schwach Lackmus röthend. Luftbeständig. ZEISE.

	Krystallisirt		ZEISE
2 C	12	13,04	12,30
N	14	15,22	13,63
2 H	2	2,17	2,17
4 S	64	69,57	71,74
$C^2NH^2S^4$	92	100,00	99,84

Die lufttrocknen Krystalle verlieren im Vacuum über Vitriolöl nichts. — Nach VÖLCKEL = C^2NHS^3,HS, d. h. Verbindung von Dreifach-Schwefeluren mit Hydrothion. vgl. BERZELIUS (*Jahresber.* 24,98).

Zersetzungen. Beim Erhitzen in einer Retorte fängt das Hydranzothin bei 125° an sich zu zersetzen; es entwickelt zwischen 125° und 180° Schwefelkohlenstoff mit wenig Hydrothion, und gibt wenig weifses Sublimat. Die zusammengeschmolzene theils braungelbe, theils hellgelbe Masse liefert bei stärkerem Erhitzen viel Hydrothion-Ammoniak, und ein reichliches Sublimat, welches aus hydrothiocarbonsaurem Ammoniak und sehr wenig Schwefel besteht. Der bald graubraungelbe, bald grauschwarze Rückstand [Mellon?] hält starke Hitze aus, so dass selbst beim Glühen der Retorte noch etwas zurückbleibt. — In der Weingeistflamme verbrennt das Hydranzothin mit blauer Flamme und lässt einen braunschwarzen Körper, der erst bei stärkerer Hitze verschwindet. — Es wird durch Digestion mit Salpetersalzsäure schwierig zersetzt, und entwickelt dabei ein schwefelhaltendes Product. — Schwefelsäure und Salzsäure wirken nicht merklich ein. — In warmer Kalilauge (kalte löst es unvollständig) löst es sich zu einer braungelben Flüssigkeit, welche Schwefelcyankalium [und Schwefelkalium] enthält, und beim Kochen etwas Ammoniak entwickelt. Auch in weingeistigem Kali löst es sich zu Schwefel-

cyankalium, unter Rücklassung von Schwefelkalium, dem etwas unzersetzte Substanz und, wie es scheint, auch Schwefel beigemengt ist. — Eben so bildet es mit Bleioxyd und Wasser, jedoch blofs in der Wärme, Schwefelblei und Krystalle von Schwefelcyanblei. — [Bei allen diesen Zersetzungen durch Metalloxyde möchte ein Zweifachschwefelmetall oder ein Gemenge von Einfachschwefelmetall und Schwefel entstehen; z. B. $C^2NH^2S^4 + 2PbO = C^2NPbS^2 + PbS^2 + 2HO$.] — Mit Wasser erhitzt, entwickelt das Hydranzothin Schwefelkohlenstoff mit wenig Hydrothion und Ammoniak, und verwandelt das Wasser in eine saure Flüssigkeit, welche Schwefelblausäure mit Ammoniak und wenig Hydrothion hält; es bleibt ein, dem Schwefel ähnlicher fester Körper ungelöst. — Seine Lösung in absolutem Weingeist zum Kochen erhitzt, dann hingestellt, lässt Schwefel anschiefsen, und hält jetzt viel Schwefelblausäure. Zeise.

Das Hydranzothin löst sich sehr wenig in kaltem Wasser.

Es löst sich in kaltem absoluten Weingeist unverändert zu einer Flüssigkeit, welche sich mit Wasser trübt, aber Eisenoxydsalze nicht röthet. In Aether löst es sich noch leichter, bei dessen Verdunsten es in Blättern anschiefst, doch röthet die Mutterlauge stark Lackmus. Noch reichlicher löst es sich in Aceton, bei dessen Verdunsten dieselben Erscheinungen eintreten. Zeise.

Ueberschwefelblausäure.

$$C^4NHS^3 = C^2NHS^2,HS = H,C^2NS^3 = C^4N^2H^2,S^6 = C^2NAd,S^2 + 2CS^2.$$

Wöhler. *Gilb.* 69, 271.
Liebig. *Ann. Pharm.* 43, 96.
Völckel. *Ann. Pharm.* 43, 74. — *Pogg.* 58, 138; 61, 149; 62, 150.

Geschwefelte Schwefelblausäure, Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, Xanthanwasserstoffsäure, Acide persulfocyanhydrique. — Von Wöhler 1821 entdeckt, einige Zeit mit dem Pseudoschwefelcyan verwechselt, bis die Eigenthümlichkeit beider Verbindungen von Woskresensky und Völckel erkannt wurde.

Bildet sich bei vielen Zersetzungen der Schwefelblausäure und der Schwefelcyanmetalle (IV, 457, 458, 465). — So zerfällt die wasserfreie Schwefelblausäure von selbst in Blausäure und Ueberschwefelblausäure, die wässrige Schwefelblausäure liefert Ueberschwefelblausäure beim Einwirken des Sonnenlichtes, der Destillationshitze, verschiedener Säuren u. s. w.; bei vielen Zersetzungen des Schwefelcyankaliums durch Säuren u. s. w. — Bei gewissen andern Zersetzungen der Schwefelblausäure und Schwefelcyanmetalle erhält man, statt der Ueberschwefelblausäure, Pseudoschwefelcyan; da beide Körper ein gelbes Pulver darstellen, so dient zu ihrer Unterscheidung die Behandlung mit Weingeist oder Aether, in welchem blofs die Ueberschwefelblausäure etwas löslich ist. Völckel. — Wässrige Schwefelblausäure löst beim Erwärmen etwas Schwefel, der beim Erkalten wieder niederfällt. Porret. [Ist das Niederfallende vielleicht Ueberschwefelblausäure?]

Darstellung. 1. Man mischt die kalt gesättigte wässrige Lösung des Schwefelcyankaliums mit dem 6- bis 8fachen Volum concentrirter Salzsäure. Das Gemisch verwandelt sich anfangs in einen weifsen gallertartigen Brei, welcher sich in einigen Minuten gelb färbt, nach 1 Stunde Kohlensäure und Blausäure entwickelt, und in eine aus Flüssigkeit und Nadeln von Ueberschwefelblausäure bestehende Masse übergeht. Die Nadeln, nach 24 Stunden gesammelt

und mit kaltem Wasser gewaschen, sind die reine Säure. Völckel.
Man kann eben so gut verdünntes Schwefelcyankalium anwenden, nur erfolgt die Abscheidung der Nadeln langsamer. — Auch kann man die kalt zu erhaltende Lösung von 1 Th, Schwefelcyankalium in 5 Th. Wasser mit salzsaurem Gas sättigen, worauf sie beim Erkalten nach einiger Zeit die Ueberschwefelblausäure als gelbes Pulver absetzt. Jedoch verflüchtigt sich, falls die Flüssigkeit bei der Absorption der Salzsäure warm wird, ein Theil der abgeschiedenen Schwefelblausäure unzersetzt; auch entwickelt das Gemisch nach einiger Zeit kohlensaures Gas, bisweilen auch Hydrothion und Schwefelkohlenstoff, und es erzeugt sich in ihm Blausäure, Ameisensäure und Ammoniak, durch welche Producte die Ausbeute an Ueberschwefelblausäure um so mehr verringert wird, je verdünnter die Schwefelcyankaliumlösung ist, und je heifser sie wird. Völckel. — 2. Man leitet über, in einer tubulirten Retorte schmelzendes Schwefelcyankalium trocknes salzsaures Gas, wobei sich Schwefelkohlenstoff und Blausäure entwickelt, und Ueberschwefelblausäure sublimirt. Diese wird durch Lösen in kochendem Weingeist, woraus sie beim Erkalten niederfällt, gereinigt. Liebig.

Eigenschaften. Blassgelbes Krystallpulver, Liebig, oder, nach dem Krystallisiren aus kochendem Wasser, gelbe Nadeln. Die wässrige Lösung röthet Lackmus. Geruchlos und geschmacklos. Völckel.

			Völckel
2 C	12	16,00	16,18
N	14	18,67	
H	1	1,33	1,51
3 S	48	64,00	63,68
C^2NHS^3	75	100,00	

Schon früher fand Woskresensky (*Liebig Chim. org.* 1, 192) dieselbe Zusammensetzung. — Man kann die Ueberschwefelblausäure mit Liebig und Berzelius als eine Wasserstoffsäure betrachten, deren Radical ein Ueberschwefelcyan, C^2NS^3, wäre, und welches Berzelius *Xanthan* nennt; oder mit Völckel und Zeise (*J. pr. Chem.* 30, 301) als eine Verbindung von Schwefelcyan mit Hydrothion, C^2NS^2,HS.

Zersetzungen. Die Ueberschwefelblausäure, auf 150° erhitzt, entwickelt Hydrothion und farblosen Schwefelkohlenstoff, hierauf freien Schwefel, bei dessen Siedpunct, und lässt einen porosen graugelben Rückstand von Hydromellon, C^6N^4H. Liebig.

Bei 140° entwickelt die Ueberschwefelblausäure blofs ein wenig Schwefelblausäure und bleibt gröfstentheils unverändert, nur dass ihr etwas freier Schwefel beigemengt ist, der beim Lösen der Säure in kochendem Wasser zurückbleibt. Auch bei 145° ist die Zersetzung gering; neben etwas Schwefelblausäure entwickelt sich auch wenig Schwefelkohlenstoff, und nach dem Ausziehen der unzersetzt gebliebenen Ueberschwefelblausäure durch kochendes Wasser bleibt ein Gemenge von Schwefel und *Melensulfid*, $C^7N^4H^4S^6$; dieses wäre = 4 At. Schwefelblausäure — 1 At. Schwefelkohlenstoff. — Bei längerem Erhitzen auf 150° erhält man Schwefelblausäure, welche im kälteren Theile des Apparats wieder in Ueberschwefelblausäure und Blausäure zerfällt, und Schwefelkohlenstoff, und als Rückstand ein Gemenge von viel unzersetzter Ueberschwefelblausäure, der etwas Schwefelblausäure anhängt, von *Xanthensulfid*, $C^6N^4H^4S^4$, und von Schwefel. Kochendes Wasser zieht die 2 Säuren aus, hierauf kalte Kalilauge das Xanthensulfid unter Rücklassung des Schwefels. — Bei 160° ist die Zersetzung stärker, aber selbst nach mehreren Stunden noch nicht vollständig. Es geht Schwefelblausäure, Blausäure und Schwefelkohlenstoff (kein Hydrothion) über, und es bleibt ein gelbes Gemenge von Ueberschwefelblausäure (nebst etwas Schwefelblausäure), schwefelblausaurem Ammoniak, Schwefel, einem in Wasser löslichen weifsen Körper und *Phaiensulfid*, $C^8N^6H^5S^4$. — Bei 170 bis 180° dieselben Producte, nur

entsteht mehr von dem in Wasser löslichen weifsen Körper, und neben dem Phaiensulfid auch *Xuthensulfid*, $C^{18}N^9H^7S^4$; auch zeigen sich einige andere Producte, theils leicht, theils schwierig in Wasser löslich. — Bei 200° zeigen sich ähnliche Producte, und bisweilen auch etwas Hydrothion. Der braune theilweise geschmolzene Rückstand hält nach längerem Erhitzen keine Ueberschwefelblausäure mehr, dagegen, neben den gedachten Stoffen, auch *Leucensulfid*, $C^6N^5H^5S^2$. — Erhitzt man die Ueberschwefelblausäure rasch auf 225°, und erhält sie längere Zeit stetig in dieser Hitze, so entwickelt sich ebenfalls Blausäure, Schwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff und wenig Hydrothion; aus dem Rückstand zieht Wasser 2 besondere weifse Körper, während vorzüglich Leucensulfid und Schwefel bleiben. — Beim Erhitzen auf 250 bis 260° erhält man wieder Blausäure, Schwefelblausäure und Schwefelkohlenstoff mit etwas Ammoniak und Hydrothionammoniak. — Bei 290 bis 300° bleibt, nachdem aller Schwefel als Schwefelkohlenstoff entwichen ist, das Endglied dieser Zersetzungsreihe, das *Polien*, $C^4N^4H^4$ [= $C^6N^6H^6$]. Völckel. [Die meisten dieser von Völckel als eigenthümlich angesehenen fixen Producte möchten Gemenge sein.]

Bei 150° zersetzt sich die Ueberschwefelblausäure sehr wenig, unter Entwicklung von wenig Schwefelblausäure und einer Spur Hydrothion; erst bei 200° erscheinen hiervon gröfsere Mengen nebst Schwefelkohlenstoff; bei 210° fangen die früher sauren Dämpfe an ammoniakalisch zu werden, durch Gehalt an Hydrothionammoniak: bei noch stärkerer Hitze sublimiren sich Krystalle von hydrothionschwefelblausaurem Ammoniak, und es destillirt Schwefel über, von viel Ammoniak begleitet. Unterbricht man die Erhitzung vor der Ammoniakentwicklung, so ist der Rückstand weder Mellon, noch Hydromellon, sondern ein Gemenge von Schwefel und Polien, aus dessen Lösung in kalter Kalilauge Essigsäure daher das mit dem Polien isomere Ammelin gallertartig fällt. Laurent u. Gerhardt (*Compt. rend.* 22, 457; *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 97).

2. Wasserfreies Chlorgas wirkt bei Mittelwärme auf die Ueberschwefelblausäure nicht ein, bildet aber bei gelindem Erwärmen Chlorschwefel, Chlorcyan, Salzsäure und einen braunrothen und einen weifsen, nicht in Wasser, aber in Weingeist löslichen Körper. Der braunrothe Körper hat keine constante Zusammensetzung (nach einer Analyse: 22,01 C, 25,62 N, 1,32 H, 13,51 Cl und 37,54S, also etwa $C^{10}N^5H^3ClS^6$. Er scheint sich bei weiterem Einwirken des Chlors in die genannten flüchtigen Producte zu verwandeln. Er löst sich in Weingeist und kochendem Kali. Völckel. — Chlorgas durch die wässrige Ueberschwefelblausäure geleitet, gibt anfangs einen gelben Niederschlag, der bei weiterem Durchleiten, unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure verschwindet. Völckel.

3. Salpetersäure zersetzt, besonders in der Wärme, die Ueberschwefelblausäure in Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. Völckel. — 4. Kochendes Vitriolöl entwickelt damit schweflige Säure. Völckel. — 5. Beim Auflösen in kochender Salzsäure zersetzt sich ein kleiner Theil der Ueberschwefelblausäure in Kohlensäure, Hydrothion, Schwefel und Ammoniak. $C^2NHS^3 + 4HO = 2CO^2 + 2HS + NH^3 + S$. Völckel.

6. Beim Einwirken wässriger Alkalien auf die Ueberschwefelblausäure scheint diese in Schwefel und in eine im Schwefelgehalt zwischen der Schwefelblausäure und der Ueberschwefelblausäure stehende Säure zu zerfallen. Völckel. — Beim Auflösen der Ueberschwefelblausäure in wässrigem Ammoniak scheiden sich 5 Proc. Schwefel in Gestalt von weifser Schwefelmilch aus. Die erhaltene gelbe Lösung zeigt weder einen Gehalt an Schwefelammonium, noch an Schwefelcyanammonium; beim Mischen mit sehr verdünnten Säuren setzt sie bald Nadeln von Ueberschwe-

felblausäure ab, ohne dass in der Flüssigkeit Schwefelblausäure auftritt; dieses ist aber der Fall bei Anwendung concentrirterer Säuren, welche aber auch Ueberschwefelblausäure niederschlagen. So oft man die gefällte Ueberschwefelblausäure wieder in Ammoniak löst, scheiden sich immer wieder gegen 5 Proc. Schwefel aus. Die gelbe ammoniakalische Lösung setzt beim Abdampfen, selbst beim kalten Verdunsten im Vacuum, unter allmäliger Entfärbung Ueberschwefelblausäure als gelbes Pulver ab, während zuletzt nur noch etwas schwefelblausaures Ammoniak gelöst bleibt. — Wenn man trocknes Ammoniakgas, welches reichlich absorbirt wird, über trockne Ueberschwefelblausäure leitet, so setzt die Verbindung beim Lösen in Wasser nur eine Spur Schwefel ab, wohl weil das Ammoniak nicht im Ueberschuss einwirkt; aber bei gelindem Erwärmen der farblosen Lösung fällt unter Freiwerden von Ammoniak Schwefel nieder. Während daher die meiste Ueberschwefelblausäure sich mit dem wässrigen Ammoniak unzersetzt verbindet, zerfällt ein kleiner Theil in Schwefel und eine mittlere Säure, $C^4N^2H^2O^5$; aber diese zerfällt beim Abdampfen oder beim Fällen durch concentrirte Säuren in Schwefelblausäure und niederfallende Ueberschwefelblausäure. — Dem Ammoniak ähnlich verhalten sich die fixen Alkalien, nur scheidet sich beim Abdampfen der Lösung keine Ueberschwefelblausäure ab, sondern bleibt gelöst. VÖLCKEL.

Verbindungen. Die Ueberschwefelblausäure löst sich kaum in kaltem Wasser, aber in kochendem, aus welchem sie beim Erkalten in Nadeln anschiefst. VÖLCKEL.

Sie löst sich in kaltem Vitriolöl, daraus durch Wasser unverändert fällbar. VÖLCKEL.

Sie löst sich leichter in Weingeist und Aether, als in heifsem Wasser. VÖLCKEL.

Ueberschwefelcyan-Metalle. Diejenigen, deren entsprechende Schwefelmetalle nicht durch verdünnte Säuren zersetzt werden, lassen sich ebenfalls dadurch nicht zersetzen. Diejenigen, welche ein durch Hydrothion aus der sauren Lösung fällbares Metall halten, werden nach der Vertheilung in Wasser ebenfalls durch Hydrothion völlig zersetzt, jedoch langsam. VÖLCKEL (*Pogg.* 53, 135).

Ueberschwefelcyan-Alkalimetalle. Die Lösung der Ueberschwefelblausäure in wässrigen Alkalien ist der Hauptsache nach hierher zu rechnen, wiewohl sie zugleich etwas Schwefelcyanmetall enthält. Diese Lösung fällt die schweren Metallsalze auf dieselbe Weise, wie die wässrige Säure. VÖLCKEL.

Bleisalz. a. *Neutrales.* Die kochende wässrige Lösung der Ueberschwefelblausäure gibt mit Bleizucker einen lebhaft gelben Niederschlag. Bei der Anwendung der weingeistigen Lösung entzieht der Weingeist dem Niederschlage einen Theil der Ueberschwefelblausäure, so dass das folgende basische Salz bleibt. — Das Salz entwickelt schon bei 100° etwas Schwefelkohlenstoff, ohne alles Wasser zu verlieren; bei stärkerer Hitze gibt es viel Schwefelkohlenstoff mit etwas Schwefelblausäure und Schwefel, hierauf Cyan, und es bleibt Schwefelblei. Es löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren und Weingeist. VÖLCKEL.

b. *Basisches.* Man fällt die wässrige Lösung durch überschüssigen Bleiessig. Der Niederschlag gleicht dem vorigen, und wird durch Säuren in diesen verwandelt. Bei der trocknen Destillation gibt er dieselben Producte. VÖLCKEL.

a) bei 100° getrocknet.			Völckel	b) bei 100° getrocknet.			Völckel
2 C	12	6,74	6,48	4 C	24	5,13	5,15
N	14	7,87		2 N	28	5,98	6,01
Pb	104	58,42	58,67	3 Pb	312	66,67	66,93
3 S	48	26,97		6 S	96	20,51	
H			0,23	O	8	1,71	0,22
C^2NPbS^3	178	100,00		$2C^2NPbS^3,PbO$	468	100,00	

Die wässrige Säure gibt mit Einfachchlor*zinn* und *Kupfer*vitriol einen gelben, mit salpetersaurem *Silber*oxyd einen gelben, sich leicht unter Bildung von Schwefelsilber zersetzenden, und mit Zweifachchlor*platin* einen braungelben Niederschlag, fällt aber nicht die übrigen schweren Metallsalze. Völckel.

Pseudoschwefelcyan.

Wöhler. *Gilb.* 69, 271.
Liebig. *Pogg.* 15, 548. — *Ann. Pharm.* 10, 1; auch *Pogg.* 34, 571. — *Ann. Pharm.* 11, 12; 25, 4. — *Ann. Pharm.* 39, 199, 201 u. 212 (die Anmerkungen). — *Ann. Pharm.* 50, 337.
Parnell. *Phil. Mag. J.* 17, 249; auch *Ann. Pharm.* 39, 198.
Völckel *Ann. Pharm.* 43, 80. — *Pogg.* 58, 145; 62, 607.
Laurent u. Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 98; auch *Compt. rend.* 22, 460.
Alex. Jamieson. *Ann. Pharm.* 59, 339.

Sogenanntes Schwefelcyan Liebig, *Cyanoxysulfid* Völckel. — Wöhler hielt diese von Ihm zuerst erhaltene Verbindung anfangs für einerlei mit der von Ihm gleichzeitig entdeckten Ueberschwefelblausäure, C^2NHS^3; Liebig erklärte sie hierauf für Schwefelcyan, C^2NS^2, oder eine damit isomere Verbindung; durch die späteren Analysen von Parnell, Völckel, Laurent u. Gerhardt und Jamieson, jedoch hat sich eine verwickeltere, aber noch nicht genau ausgemittelte Zusammensetzung herausgestellt.

Bildung. Bei der Einwirkung von Chlor und oxydirenden Stoffen auf Schwefelblausäure und wässrige Schwefelcyanmetalle.

Darstellung. 1. Man erhitzt Salpetersäure mit Schwefelcyankalium. — Wöhler kocht Schwefelcyankalium mit verdünnter Salpetersäure, bis sich hinreichend viel Pseudoschwefelcyan ausgeschieden hat, und sammelt dieses sogleich auf dem Filter, da es bei längerem Kochen wieder zerstört werden würde. — Liebig löst 1 Th. Schwefelcyankalium in einem Gemisch von 2 bis 2 ½ Th. concentrirter Salpetersäure von 1,43 spec. Gew., und 3 Th. Wasser, giefst das Gemisch von den gebildeten Salpeterkrystallen ab, und erhitzt es gelinde, bis es plötzlich unter lebhaftem Aufkochen Stickoxydgas und kohlensaures Gas entwickelt, und Pseudoschwefelcyan ausscheidet, welches auf dem Filter gesammelt wird. Bei mehr als 3 Th. Salpetersäure erhält man nichts.

2. Man leitet Chlorgas durch wässriges Schwefelcyankalium. — Liebig wendet die concentrirte Lösung des Schwefelcyankaliums an (welches frei von kohlensaurem Kali, und falls es dieses enthielte, durch wenig Salzsäure davon befreit sein muss, und erwärmt sie, damit nicht anschiefsendes Chlorkalium die Zuleitungsröhre verstopfe. Je concentrirter die Lösung, desto mehr ins Röthliche fällt die gelbe Farbe des Niederschlags; bei zu grofser Verdünnung fällt gar nichts nieder. — Völckel kühlt im Gegentheil die concentrirte Lösung des Schwefelcyankaliums während des Durchleitens von Chlor mit kaltem Wasser ab. — Aus einer mäfsig verdünnten Lösung fällt statt des Pseudoschwefelcyans die hellere Hydrothiocyansäure nieder. Parnell.

Das Pseudoschwefelcyan lässt sich am besten reinigen durch Lösen in Vitriolöl und Fällen durch Wasser.

Dem durch Salpetersäure erzeugten Pseudoschwefelcyan ist Hydrothiocyansäure beigemengt; behandelt man es mit wässrigem Kali, so löst sich das Pseudoschwefelcyan zuerst auf, und der vorzugsweise aus der genannten Säure bestehende Rückstand ist daher blasser gelb. PARNELL.

Eigenschaften. Pomeranzengelbes amorphes Pulver oder lose zusammengebackene Masse, weich anzufühlen, stark abfärbend und geruchlos. WÖHLER, LIEBIG. — Dem nach (2) dargestellten gelben Pulver zeigen sich unter dem Mikroskop häufig weifse [blassgelbe?] Nadeln und Schuppen [von Ueberschwefelblausäure oder Hydrothiocyansäure?] beigemengt; wenn man aber das Durchleiten des Chlors zu verschiedenen Zeiten unterbricht und filtrirt, so zeigen sich einzelne dieser Niederschläge fast frei von Krystallen. LAURENT u. GERHARDT.

Berechnung der Zusammensetzung nach den Formeln:

v. LIEB. (früher)			von PARNELL			von VÖLCKEL			v. LAUR. u. GERH.			von JAMIESON		
2 C	12	20,69	12C	72	20,06	8 C	48	19,83	6 C	36	20,57	4 C	24	19,04
1 N	14	24,14	6N	84	23,40	4 N	56	23,14	3 N	42	24,00	2 N	28	22,22
2 S	32	55,17	12S	192	53,48	8 S	128	52,89	6 S	96	54,86	4 S	64	50,80
			3H	3	0,83	2 H	2	0,83	H	1	0,57	2 H	2	1,58
			O	8	2,23	O	8	3,31				O	8	6,36
	58	100,00		359	100,00		242	100,00		175	100,00		126	100,00

Analysen:

	LIEBIG	PARNELL	VÖLCKEL	LAUR. u. GERH.	JAMIESON
C		20,06	19,93	20,45	19,17
N		23,23	23.31		22,36
S	55,84 bis 56,15	52,59	52,68	53,90	50,88
H	0,33 bis 0,96	0,92	1,08	0,66	1,58
O		3,20	3,00		6,01
		100,00	100,00		100,00

Bei allen diesen Analysen wurde das durch Chlor und wässriges Schwefelcyankalium erhaltene Pseudoschwefelcyan angewendet. — LIEBIG trocknete es vor der Analyse im Vacuum. — PARNELL trocknete es theils im Wasserbade, theils bei 242°, wobei sich ein schwacher Geruch nach Cyan zeigte — VÖLCKEL gibt die Trocknungsweise nicht an. — LAURENT u. GERHARDT trockneten dasjenige, welches sich unter dem Mikroskop fast frei von weissen Krystallen zeigte, lange und stark. — JAMIESON kochte das Präparat so lange mit Wasser aus, als sich noch etwas löste, und untersuchte das bleibende rein gelbe Pulver. Bei diesem Kochen zeigte sich der Geruch nach Cyan, und das Wasser hatte Schwefelblausäure und etwas von einem schwefelhaltigen Körper gelöst. Da durch dieses längere Kochen das Präparat eine Zersetzung erleiden konnte, und da nicht angegeben ist, auf welche Weise es vor der Analyse getrocknet wurde, so ist deren Ergebniss um so weniger zu trauen, als der Sauerstoffgehalt so grofs ausfiel. Diesen hält LIEBIG (*Ann. Pharm.* 50, 337) überhaupt für problematisch, da bei der trocknen Destillation des Pseudoschwefelcyans, aufser etwas Wasser, kein sauerstoffhaltendes Product erhalten wird; aber den wesentlichen Gehalt an Wasserstoff hält Er für sehr wahrscheinlich.

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt das Pseudoschwefelcyan Cyangas, Schwefel und Schwefelkohlenstoff, und lässt einen heller gelben Körper [Mellon], der beim Glühen ohne Rückstand verschwindet. LIEBIG. Es entwickelt Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Schwefelblausäure und Ammoniak, und lässt Mellon. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 43, 88). [Was wird aus dem Sauerstoff, welchen VÖLCKEL im Pseudoschwefelcyan annimmt?] Es entwickelt blofs Schwefel und Schwefelkohlenstoff, und lässt Mellon. $3C^6N^3HS^6 = S + 6CS^2 + C^{12}N^9H^3$. LAURENT u. GERHARDT. — Ist das Pseudoschwefelcyan feucht, so entwickelt es beim Erhitzen Schwefel und kohlen-

saures Ammoniak, und lässt einen schwarzen, an der Luft verglimmenden Rückstand. LIEBIG.

2. Trocknes Chlorgas wirkt auf das schwach erwärmte Pseudoschwefelcyan nicht ein, bei etwas stärkerer Hitze entzieht es ihm den meisten Wasserstoff, so dass der Rückstand bei der trocknen Destillation nur Spuren von Schwefelblausäure entwickelt; in der Glühhitze bildet das Chlor Chlorschwefel, fixes Chlorcyan und einen gelben Rückstand [Mellon]. LIEBIG (*Pogg.* 15, 559 und *Ann. Pharm.* 39, 212). — Das Chlor wirkt bei Mittelwärme nicht ein, bei 100° schwach, bei 200° erzeugt es Chlorschwefel, Salzsäure und fixes Chlorcyan, und einen gelben Rückstand von Mellon. VÖLCKEL (*Pogg.* 58, 145). — 3. Durch Salpetersäure wird das Pseudoschwefelcyan unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt. WÖHLER.

4. In völlig trocknem Zustande mit Kalium erwärmt, entwickelt es unter lebhafter Feuerentwicklung ein brennbares Gas und lässt ein gelbes Gemisch von Schwefelcyankalium und Schwefelkalium. WÖHLER. Das sich entwickelnde brennbare Gas ist vielleicht Cyangas mit Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefeldampf; das geschmolzene gelbe Gemisch wird bei längerem Schmelzen roth; es hält nach kürzerem Schmelzen oft blos Schwefelcyankalium und Cyankalium, nach längerem zugleich Schwefelkalium. LIEBIG.

5. Das Pseudoschwefelcyan löst sich leicht in wässrigem Hydrothionschwefelkalium unter Bildung von Schwefelblausäure und Hydrothiomellonsäure, die durch stärkere Säuren als ein gelbweifser Schleim abgeschieden wird. LIEBIG, JAMIESON. Die Lösung des Pseudoschwefelcyans in wässrigem Einfachschwefelkalium, durch Salzsäure gefällt, und filtrirt, färbt die Eisenoxydsalze dunkelroth. Eben so die in Schwefelbaryum; wird hierbei das Pseudoschwefelcyan im Ueberschuss angewendet, so schwärzt die filtrirte Lösung zwar nicht die Bleisalze; aber beim Fällen derselben durch Säuren entwickelt sich Hydrothion, und die vom gelbweifsen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gibt mit Eisenoxydsalzen ein tief rothes, anfangs klares Gemisch, welches nach einiger Zeit einen gelblichen Niederschlag absetzt. LIEBIG (*Pogg.* 15, 556). — Die Lösung des Pseudoschwefelcyans in wässrigem Hydrothionschwefelkalium gibt mit Salzsäure einen gelbweifsen schleimigen Niederschlag, dessen Schwefelgehalt von dem des Pseudoschwefelcyans bedeutend abweicht; es scheint sich hierbei Mellonkalium und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium, KS,CS^2, zu bilden. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 39, 112). — Bei dem Auflösen in Hydrothionschwefelkalium bleibt ein wenig brauner Körper ungelöst. Der durch Säuren erhaltene gelbweifse schleimige Niederschlag ist Hydrothio-Mellonsäure, $C^6N^4H^4S^4$, und zwar nach folgender Gleichung [bei welcher aber das Pseudoschwefelcyan mit Unrecht als C^2NS^2 betrachtet wird]: $4C^2NS^2 + 4(KS,HS) + 6HO = C^6N^4H^3KS^4$ (Schwefelmellonkalium) $+ 7HS + KS^5 + 2(KO,CO^2)$. Der aus dieser Lösung durch Salzsäure oder Essigsäure gefällten Säure ist daher, vom KS^5 herrührender, Schwefel beigemengt. — GERHARDT gibt folgende Gleichung, bei welcher das Pseudoschwefelcyan als $C^6N^3HS^6$ betrachtet wird: $2C^6N^3HS^6 + 4HO = C^6N^4H^4S^4 + 2C^2NHS^2$ (Schwefelblausäure) $+ 2CO^2 + 4S$. Nach JAMIESON's eigener Angabe hält die Lösung viel Schwefelcyankalium.

6. Mit kalten wässrigen Alkalien scheint sich das Pseudoschwefelcyan ohne Zersetzung zu vereinigen (s. u.), aber beim Erhitzen mit ihnen erhält man eine Lösung, welche statt desselben Hydrothiocyansäure, Schwefelblausäure und andere Producte enthält. — Das Pseudoschwefelcyan, mit Kalilauge gekocht, färbt sich dunkler gelb, ohne sich darin zu lösen; nach dem Abgiefsen derselben löst es sich in Wasser, bis auf einen gelben Körper, so wie gröfstentheils in Weingeist,

welche Lösung Eisenoxydsalze dunkelroth färbt. Liebig (*Pogg.* 15, 555). — Die dunkelrothe Lösung des Pseudoschwefelcyans in Kali wird bei längerem Kochen mit Kali unter Entwicklung von Ammoniak hellgelb, und gibt jetzt mit Säuren unter lebhaftem Brausen einen Niederschlag, der ein Gemenge von Schwefel und einem blassgelben Körper ist, der sich aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in blassgelben Flocken ausscheidet. Liebig (*Ann. Pharm.* 50, 337). — 3 Th. Pseudoschwefelcyan lösen sich unter anfangs gelbrother Färbung in der Lösung von 4 Th. Kalihydrat in 25 Th. Wasser in der Kälte theilweise, beim Erhitzen völlig. Die rothgelbe Flüssigkeit setzt beim Erkalten eine braunschwarze, in Wasser und Weingeist unlösliche, dem Paracyan ähnliche Substanz ab. Aus der übrigen Flüssigkeit fällen Säuren ein gelbes Gemenge von der gleichen braunschwarzen Substanz und von Hydrothiocyansäure, die sich durch kochenden Weingeist, und dann noch vollends durch Kalilauge ausziehen lässt. Aufser der Hydrothiocyansäure und der braunschwarzen Substanz hält die alkalische Lösung Schwefelcyankalium und etwas schwefligsaures Kali. Parnell. — Lässt man die Kalilauge auf überschüssiges Pseudoschwefelcyan einwirken, so erhält der aus der gebildeten Lösung durch Säuren erhaltene Niederschlag unzersetztes Pseudoschwefelcyan beigemengt, durch seine leichtere Löslichkeit in Kalilauge zu scheiden; ist umgekehrt die Kalilauge überschüssig, oder erhitzt man längere Zeit, so geben Säuren einen blasser gelben und lockereren Niederschlag. — Auch beim Kochen des Pseudoschwefelcyans mit wässrigem Baryt oder kohlensaurem Kali entsteht die Hydrothiocyansäure. Erhitzt man es mit wässrigem Ammoniak, so nimmt dieses wenig schwefelsaures Ammoniak und eine Spur von hydrothiocyansaurem Ammoniak auf, und der ungelöste gelbe Körper, welcher die Hauptmasse beträgt, ist freie Hydrothiocyansäure. Parnell. — Kocht man das Pseudoschwefelcyan anhaltend mit verdünntem Kali und fällt die Lösung durch Säuren, so wird Hydrothion und Schwefelblausäure frei, und der hierbei erhaltene Niederschlag lässt beim Auskochen mit Weingeist keinen braunschwarzen, sondern einen gelbweifsen Rückstand. Völckel (*Ann. Pharm.* 43, 89 und *Pogg.* 58, 145).

Verbindungen. Das Pseudoschwefelcyan löst sich nicht in Wasser.

Es löst sich in Vitriolöl, daraus durch Wasser unverändert fällbar. Wöhler, Liebig.

Es löst sich wenig in Weingeist, Wöhler; es löst sich nicht in Weingeist und Aether, Völckel Das sich nach Wöhler in Weingeist Lösende war vielleicht beigemengte Ueberschwefelblausäure.

Salze des Pseudoschwefelcyans. Wenn man annehmen darf, dass die wässrigen Alkalien bei Mittelwärme sich mit dem Pseudoschwefelcyan vereinigen, ohne eine Umwandlung desselben hervorzubringen, so sind hierher folgende Verbindungen zu zählen:

Ammoniaksalz. — Kaltes wässriges Ammoniak löst nur wenig Pseudoschwefelcyan (nach Liebig den gröfsten Theil); die Lösung verliert beim Abdampfen alles Ammoniak. Wöhler.

Kalisalz. — Das Pseudoschwefelcyan färbt sich unter Kalilauge dunkler pomeranzengelb, ohne sich beträchtlich zu lösen; giefst man die gelbe alkalische Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Weingeist und übergiefst ihn mit Wasser, so färbt er sich sogleich rubinroth, und löst sich schnell auf. Die rothgelbe neutrale Flüssigkeit lässt beim Abdampfen eine rothe, durchsichtige, spröde, leicht in Wasser, wenig in Kalilauge lösliche Masse, welche beim Erhitzen unter Verflüchtigung von Schwefel zu farblosem reinen Schwefelcyankalium schmilzt. Wöhler. — Pseudoschwefelcyan, mit kaltem concentrirten Kali angerieben, löst sich bei Zusatz von viel Wasser völlig. Hieraus fällt Salzsäure das unveränderte Pseudoschwefelcyan,

während die darüber stehende Flüssigkeit nichts von einer Schwefelcyanverbindung enthält. Völckel.

Bleisalz. — Die Lösung des Kalisalzes fällt die Bleisalze gelb. Wöhler. Fällt man die durch Zusammenreiben des Pseudoschwefelcyans mit concentrirtem Kali und Zusatz von viel Wasser erhaltene Lösung durch überschüssigen Bleizucker, und fügt Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so erhält man einen gelbbraunen Niederschlag, welcher hält:

			Völckel
8 C	48	10,71	10,55
4 N	56	12,50	
2 Pb	208	46,43	46,09
8 S	128	28,57	
O	8	1,79	
	448	100,00	

Die wässrige Lösung des Kalisalzes röthet nicht die Eisenoxydsalze; sie gibt mit *Kupferoxydsalzen* und salpetersaurem *Quecksilberoxydul* einen gelben, mit salpetersaurem *Silberoxyd* einen dunkelgelben Niederschlag. Wöhler.

Lassaigne's Schwefelcyan?

Schmelzt man 1 Th. Einfachchlorschwefel mit 2 Th. Cyanquecksilber in eine weite Glasröhre ein, so bleibt bei mehrtägigem Hinstellen bei 15 bis 20° auf dem Boden der Röhre Aetzsublimat nebst einer nicht weiter untersuchten pomeranzengelben Materie, während sich ($^1/_{25}$ des Ganzen betragende) wasserhelle rhombische Blättchen von stechendem Geruch, wie nach Chlorcyan, und von ätzendem Geschmack sublimiren. Diese halten 24,2 Proc. Schwefel, also 75,8 Proc. Cyan, sind also SCy^2? [Die Menge des Cyans wurde nicht direct bestimmt, und nach Chlor wurde gar nicht gesucht.] — Die Blättchen färben sich allmälig gelb, dann orange. Kalium zersetzt sie unter Entwicklung von Wärme und bisweilen auch von Feuer in Schwefelkalium und Cyankalium. Sie lösen sich in wässrigem Kali zu Schwefelcyankalium. Sie lösen sich leichter in Wasser, weniger in Weingeist; erstere Lösung röthet stark Lackmus, letztere erst bei Zusatz von Wasser. Die wässrige Lösung verwandelt fein vertheiltes Silber in Schwefelsilber. Lassaigne (*Ann. Chim. Phys.* 39, 197; auch *J. Chim. méd.* 5, 1; auch *Schw.* 55, 132).

Liebig (*Pogg.* 15, 559) erhielt bei Anwendung trockner Materialien selbst in Monaten kein krystallisches Sublimat; bei Gegenwart von wenig Wasser entwickelte das Gemenge bei gelindem Erwärmen reines Cyangas, und bei mehr Wasser zugleich viel schwefligsaures Gas, aber Krystalle sublimirten sich nicht.

Hydrothiocyansäure. $C^{10}N^5H^6S^{12}O^2$?

Thiocyanwasserstoffsäure, *Hydrothiocyanic acid.* — Von Parnell 1840 gefunden.

Bildet sich bei der Einwirkung von wässrigen Alkalien auf Pseudoschwefelcyan. Auch wenn man durch hinreichend verdünntes Schwefelcyankalium Chlorgas leitet, so fällt statt des Pseudoschwefelcyans diese heller gelbe Säure nieder. Parnell.

Darstellung. Man digerirt 3 Th. Pseudoschwefelcyan mit der Lösung von 4 Th. Kalihydrat in 25 Th. Wasser 3 Stunden lang bei 49°, kocht hierauf $^1/_2$ Stunde lang, filtrirt die Lösung von der beim Erkalten ausgeschiedenen braunschwarzen Substanz ab, fällt durch Salzsäure, wäscht den gelben Niederschlag auf dem Filter mit kal-

tem Wasser, bis das Chlorkalium entfernt ist, kocht den Rückstand mit Weingeist aus, filtrirt die Lösung von der übrigen braunen Materie ab, und destillirt das Filtrat fast bis zur Trockne. PARNELL.

So bleibt die Säure im Rückstande in blass citronengelben krystallischen Flocken. Sie schmeckt erst nach einiger Zeit äufserst bitter und scharf; als Staub in die Nase gezogen, macht sie Niefsen; ihre weingeistige Lösung röthet nach einiger Zeit Lackmus. PARNELL.

(Die durch längeres Kochen des Pseudoschwefelcyans mit verdünntem Kali und Auskochen des durch Salzsäure erhaltenen Niederschlags mit Weingeist, welcher einen gelbweifsen Rückstand lässt, erhaltene Säure beträgt wenig; sie wird durch längeres Kochen mit Kali weiter zersetzt, unter Bildung von Schwefelcyankalium, und braucht 500 Th. kochenden Weingeist zur Lösung; auch zeigt sie eine von PARNELL's Angabe verschiedene Zusammensetzung; s. u. Also fällt die Säure bei verschiedenen Darstellungen verschieden aus. VÖLCKEL.)

	Bei 100°		PARNELL	VÖLCKEL
10 C	60	17,44	17,59	16,77
5 N	70	20,35	20,37	19,71
6 H	6	1,75	1,76	1,78
12 S	192	55,81	55,16	58,76
2 O	16	4,65	5,12	2,98
$C^{10}N^5H^6S^{12}O^2$	344	100,00	100,00	100,00

Nach PARNELL = $2HO,C^{10}N^5H^4S^{12}$; aber zugleich betrachtet Er sie als eine 4basische Säure.

Die Säure, in einer Röhre erhitzt, entwickelt Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Hydrothion, und lässt eine braune Materie [Mellon?]. An der Luft verbrennt sie mit Schwefelflamme, dieselbe braune Materie lassend. — Durch Salpetersäure wird sie unter Entwicklung salpetriger Dämpfe völlig in Schwefelsäure und Kohlensäure zersetzt.

Sie löst sich kaum in kaltem, aber in 42 Th. kochendem *Wasser*.

Sie löst sich in *Vitriolöl*, daraus durch Wasser unverändert fällbar. Auch in *Salzsäure* löst sie sich ein wenig.

Sie löst sich in 25 Th. kaltem, in 7 kochendem *Weingeist;* die gelbe Lösung wird, wenn sie concentrirt ist, durch Wasser gefällt; beim Abdampfen bedeckt sie sich mit einer glänzenden Haut, gibt aber keine Krystalle. — *Holzgeist* zeigt ungefähr dieselbe lösende Kraft, und Wasser fällt auch diese gelbe Lösung.

Die Säure zersetzt die kohlensauren Alkalien blofs beim Kochen. Ihre Salze, die *Thiocyanmetalle*, *Thianocyanides*, sind nicht krystallisirbar, die der Alkalien sind gelb, die der schweren Metalle weifs, gelb, braun oder schwarz. Die der Alkalien zersetzen sich theilweise beim Abdampfen der wässrigen Lösung.

Ammoniaksalz. — Die durch Digestion erhaltene Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak gibt beim Verdunsten im Vacuum, neben freier Säure, ein gelbes, neutrales, sehr bitteres, in Wasser lösliches Salz.

Kalisalz und *Natronsalz.* — Die Lösung der Säure in diesen Alkalien lässt beim Verdunsten einen gelben amorphen Rückstand.

Barytsalz. — Durch Digestion von Barytwasser mit der Säure, Fällen des überschüssigen Baryts mittelst kohlensauren Gases, Fil-

triren und Abdampfen des gelben Filtrats erhält man einen gelben Rückstand.

Zinnsalz. — Die wässrige Säure fällt das salzsaure Zinnoxyd gelb.

Bleisalz. — Durch Fällung von Bleizucker oder Bleiessig mittelst der wässrigen Säure. Der gelbe Niederschlag liefert bei der trocknen Destillation Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Cyansäure und Schwefelblei. Er gibt mit Salpetersäure sogleich schwefelsaures Bleioxyd. Andere stärkere Säuren, so wie Hydrothion, scheiden aus ihm die unzersetzte Hydrothiocyansäure aus. Wässrige Alkalien schwärzen ihn durch Bildung eines basischen Salzes.

	Berechnung a			Berechnung b		PARNELL
10 C	60	7,75	6 C	36	9,02	8,67
5 N	70	9,04	3 N	42	10,53	
4 H	4	0,52	H	1	0,25	0,50
4 Pb	416	53,75	2 Pb	208	52,13	51,95
12 S	192	24,81	6 S	96	24,06	
4 O	32	4,13	2 O	16	4,01	
	774	100,00		399	100,00	

[Die Berechnung a ist nach PARNELL's Annahme gemacht; die Berechnung b, welche besser zu der Analyse passt, nach der Annahme, die Hydrothiocyansäure sei $C^6N^3H^3S^6O^2$. Sollte das Pseudoschwefelcyan wirklich $C^6N^3HS^6$ sein, wie LAURENT u. GERHARDT annehmen, so wäre die Hydrothiocyansäure = Pseudoschwefelcyan + 2 HO. Aber die Berechnung der Säure für sich nach dieser Formel stimmt nicht gut mit PARNELL's Analyse derselben. Entweder war die von PARNELL untersuchte Säure unrein, oder ihr Bleisalz, denn es lässt sich keine Formel ausmitteln, welche zu beiden stimmte.]

Kupfersalz. — Die wässrige Säure fällt den Kupfervitriol ocherbraun. Der getrocknete Niederschlag zerfällt bei der trocknen Destillation in Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Cyansäure und Schwefelkupfer. Er wird durch Salpetersäure, Vitriolöl, Salzsäure und Hydrothion zersetzt, und durch Alkalien in ein schwarzes basisches Salz verwandelt.

Quecksilbersalz. — Die wässrige Säure fällt das salpetersaure Quecksilberoxydul schwarz, gibt aber mit Aetzsublimat einen weifsen Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit gelb wird. Nach dem Trocknen gibt er bei der trocknen Destillation dieselben Producte, wie das Bleisalz; durch Salpetersäure wird er in ein weifses Pulver verwandelt, das sich bei Zusatz von Salzsäure sogleich löst; durch Alkali wird er in ein basisches Salz verwandelt.

Silbersalz. — Die Lösung von 1 Th. Säure in 10000 Th. Wasser ist noch im Stande, das salpetersaure Silberoxyd zu fällen. Die durch concentrirtere Lösungen erhaltenen gelben Flocken ziehen sich unter Schwärzung, aber ohne Gasentwicklung langsam zusammen, schneller im Sonnenlichte oder beim Erwärmen. Fügt man zu einem wässrigen Gemisch von Hydrothiocyansäure und Salzsäure wenig Silberlösung, so fällt zuerst das Salz der ersteren nieder, und erst bei mehr Silberlösung auch das Chlorsilber. — Der schwarze Niederschlag hält 70,14 Proc. Silber und 16,01 Proc. Schwefel, scheint also eine Verbindung des neutralen Silbersalzes mit Silberoxyd zu sein. — Kochende Salzsäure entwickelt aus dem Niederschlag Hydrothion. Salpetersäure löst ihn unter Zersetzung; Vitriolöl wirkt

nicht ein; verdünnte Schwefelsäure, so wie Hydrothion scheidet die Hydrothiocyansäure aus, unter Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd oder Schwefelsilber. Das Salz löst sich nicht in Ammoniak.

Platinsalz. — Die wässrige Säure gibt mit Zweifachchlorplatin einen gelben Niederschlag. PARNELL.

Anderthalb-Hydrothioncyan. $2C^2N,3HS$.

Literatur für Anderthalb- und für Zweifach-Hydrothioncyan.

GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 95, 136; auch *Gilb.* 53, 163; auch *Schw.* 16, 51.
VAUQUELIN. *Ann. Chim. Phys.* 9, 113; auch *Schw.* 25, 71.
PORRET. *Ann. Phil.* 13, 363.
WÖHLER. *Gilb.* 69, 276. — *Pogg.* 3, 177.
LIEBIG u. WÖHLER. *Pogg.* 24, 167.
VÖLCKEL. *Ann. Pharm.* 38, 314. — *Pogg.* 62, 115; 63, 96.

Flaveanwasserstoffsäure BERZELIUS, *Unterschwefeluren-Schwefelwasserstoffsäure* VÖLCKEL. — Von GAY-LUSSAC 1815 entdeckt, von VAUQUELIN, PORRET und VÖLCKEL genauer untersucht.

Bildung. Ein Gemenge von Cyangas und nicht überschüssigem Hydrothiongas verdichtet sich langsam, im Verhältniss von 2 Maafs Cyangas zu 3 Maafs Hydrothiongas, zu gelben Nadeln. GAY-LUSSAC. Im trocknen Zustande wirken die 2 Gase nicht ein, PORRET, VAUQUELIN. Aber ein Tropfen Wasser bewirkt schnell die Bildung von grüngelben, oder bei Ueberschuss von Cyan braunen, nur theilweise in Wasser löslichen Krystallen. Doch verhält sich die wässrige Lösung beider auf dieselbe Weise. PORRET. [Das überschüssige Cyan erzeugt wohl mit dem Wasser paracyanartige Materie.] Bei Zusatz von mehr Wasser zum Gasgemenge verdichtet dieses sich sogleich zu einer wässrigen Lösung der Nadeln. VAUQUELIN.

Darstellung. 1. Man mengt in einer Glocke über Quecksilber 2 Maafse Cyangas mit höchstens 3 M. Hydrothiongas in nicht getrocknetem Zustande. GAY-LUSSAC. — 2. Man leitet beide Gase gleichzeitig, so dass das Cyangas ein wenig vorwaltet, in [absoluten?] Weingeist. Dieser färbt sich gelb und lässt beim Verdunsten die strahlig krystallisirte Verbindung. War zu viel Hydrothion angewendet, so lässt der Weingeist statt der gelben Verbindung die rothe, oder ein Gemenge von beiden. Statt Weingeist dient auch Wasser, doch zersetzt sich dann leicht ein Theil der gelben Verbindung unter Absatz eines braunen Körpers. VÖLCKEL. [Während VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 38, 314) angibt, man erhalte durch Verdunsten der weingeistigen Lösung die reine Verbindung in Krystallen, bemerkt Er (*Ann. Pharm.* 38, 319), dass sich dieselbe beim warmen oder kalten Verdunsten des Weingeists fast ganz zersetze, und in eine braune schwefelhaltige Materie verwandle, und daher auf diese Weise nicht wohl im reinen Zustande erhalten werden könne.]

Eigenschaften. Gelbe Nadeln, GAY-LUSSAC, in wässriger Lösung Lackmus nicht röthend, geruchlos, und von sehr stechendem, dann sehr bitterem Geschmacke. VAUQUELIN.

Berechnung nach	GAY-LUSSAC.	
4 C	24	23,30
2 N	28	27,19
3 H	3	2,91
3 S	48	46,60
$C^4N^2H^3S^3$	103	100,00

Da zur Bildung dieser, noch nicht analysirten Verbindung die Gegenwart von Wasser nöthig ist, so frägt es sich, ob nicht dieses seinen Bestand-

theilen nach in dieselbe eingeht, wonach sie $C^4N^2H^4S^3O$ sein würde. — BERZELIUS betrachtet sie als die Wasserstoffsäure des unbekannten Radicals *Flavean*, $C^4N^2H^2S^3$, wonach sie zu schreiben wäre $H,C^4N^2H^2S^3$. — VÖLCKEL sieht sie als die Verbindung von 2 At. Schwefeluren, C^2NHS, mit 1 At. Hydrothion an $= 2C^2NHS,HS$; auch bemerkt Derselbe, dass sie sich als Allantoin, $C^4N^2H^3O^3$, betrachten lasse, worin 3 O durch 3 S vertreten sind.

Zersetzungen. Die wässrige Lösung bei abgehaltener Luft aufbewahrt, färbt sich immer dunkler braun, erhält den Geruch nach Blausäure und setzt, gleich wässrigem Cyan, braune Flocken ab. VAUQUELIN. Die weingeistige Lösung erleidet beim Abdampfen eine ähnliche Zersetzung, unter Absatz einer braunen schwefelhaltigen Substanz. VÖLCKEL. — Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird die Verbindung unter Aufnahme von 6 At. Wasser in Hydrothion, Ammoniak und oxalsaures Kali zersetzt; dagegen beim Kochen mit concentrirtem Kali unter Bildung von 3 At. Wasser in Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium. VÖLCKEL. $C^4N^2H^3S^3 + 2KO + 6HO = C^4K^2O^8 + 2NH^3 + 3HS$; und: $C^4N^2H^3S^3 + 3KO = KS + C^2NK + C^2NKS^2 + 3HO$. — Die wässrige Lösung fällt aus salpetersaurem Silberoxyd, unter Freiwerden des Cyans, sogleich Schwefelsilber. VAUQUELIN, VÖLCKEL. $C^4N^2H^3S^3 + 3(AgO,NO^5) = 2C^2N + 3AgS + 3HO + 3NO^5$. — Versetzt man die wässrige Lösung erst mit Kali, dann mit einer Säure, so zeigt sich Schwefelblausäure gebildet. PORRET. — Sie fällt nicht sogleich das salpetersaure GAY-LUSSAC, und einfach- VAUQUELIN, oder drittel- VÖLCKEL, essigsaure Bleioxyd; aber nach längerer Zeit fällt bei Bleizucker Schwefelblei nieder, VAUQUELIN, VÖLCKEL; auch wenn man das Gemisch mit Kali übersättigt, erhält man einen gelben, sich bald schwärzenden Niederschlag, VAUQUELIN. — Das klare Gemisch der wässrigen Säure mit Eisenvitriol, durch Kali gefällt, dann mit Salzsäure übersättigt, liefert etwas Berlinerblau. VAUQUELIN.

Verbindungen. In Wasser und Weingeist löslich.

Die wässrige Lösung gibt mit den Salzen des Quecksilbers, Goldes und Palladiums graue oder braune Niederschläge. PORRET. — Die Chlorgoldlösung wird braun gefällt, ohne Entwicklung von Cyan. VAUQUELIN. — Der mit essigsaurem Kupferoxyd erzeugte braungelbe Niederschlag zersetzt sich bald. VÖLCKEL.

Zweifach-Hydrothioncyan. $C^2N,2HS$.

Die Literatur s. bei Anderthalb-Hydrothioncyan (IV, 495).

Rubeanwasserstoffsäure BERZELIUS, *Schwefeluren-Schwefelwasserstoffsäure* VÖLCKEL. — Von GAY-LUSSAC in einer Barytverbindung erhalten, von WÖHLER 1821 für sich dargestellt, und sowohl von Ihm, als von LIEBIG und VÖLCKEL genauer untersucht.

Bildung und *Darstellung.* 1. Sättigt man Weingeist erst mit Cyangas, dann mit Hydrothiongas, so wird er dunkelgelb und setzt viel kleine Krystalle der Verbindung ab. WÖHLER. Auch kann man beide Gase gleichzeitig einleiten, jedoch so, dass das Hydrothiongas überschüssig ist. Hierbei wird der Weingeist zuerst gelb durch Bildung des Anderthalb-Hydrothioncyans, dann aber allmälig gelbroth, indem dieses durch weitere Aufnahme von Hydrothion in das Zweifach-Hydrothioncyan übergeht; damit dieses vollständig erfolge, muss man das Hydrothion noch längere Zeit durch-

leiten. Die Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus Weingeist von hartnäckig anhängenden Spuren von Schwefel-Vinafer und Mercaptan zu befreien. Völckel.

2. Auch wenn beide Gase in einem wasserhaltigen Gefäfse zusammentreten, und durch Schütteln ihre Absorption befördert wird, so färbt sich das Wasser bald gelb, und setzt immer mehr Zweifach-Hydrothioncyan in gelbrothen Krystallflocken ab, die sich durchs Filter und Waschen mit kaltem Wasser von der sich immer zugleich erzeugenden, jedoch gelöst bleibenden gelben Verbindung scheiden, und durch Auflösen in heifsem Weingeist und Erkälten krystallisch erhalten lassen. Wöhler. Man muss hier das Hydrothiongas noch viel länger durchleiten, um die gelbe Verbindung völlig in die rothe zu verwandeln. Den erhaltenen Krystallen ist die braune Substanz beigemengt, welche bei der Zersetzung der anfangs gebildeten gelben Verbindung entsteht, daher muss man die Lösung der Krystalle in heifsem Weingeist durch Digestion mit Thierkohle und Krystallisiren reinigen. Völckel.

3. Beim Durchleiten von Cyangas durch wässriges Hydrothion-Schwefelbaryum fällt zuerst Schwefel nieder, der sich bei weiterem Durchleiten wieder zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit löst. Gay-Lussac. Aus derselben erhält man mittelst einer Säure, wie Essigsäure, einen reichlichen Niederschlag der rothen Verbindung. Wöhler. Eben so nimmt wässriges Einfach- oder Mehrfach-Schwefelammonium das Cyangas reichlich auf, und setzt einen Theil der Verbindung anfangs hell pomeranzengelb, später dunkler gefärbt ab; den Rest schlägt man durch Essigsäure nieder. Wöhler.

Eigenschaften. Gelbrothe, glänzende, undurchsichtige, kleine Krystalle.

			Völckel				Liebig u. Wöhler
2 C	12	20,00	20,15	6 C	36	19,06	41,11
N	14	23,33		3 N	42	22,22	
2 H	2	3,33	3,46	7 H	7	3,70	3,54
2 S	32	53,34	53,32	6 S	96	50,79	50,04
				O	8	4,23	5,31
$C^2NH^2S^2$	60	100,00		$3C^2NH^2S^2,HO$	189	100,00	100,00

Berzelius betrachtet die Verbindung als die Wasserstoffsäure des hypothetischen Radicals *Rubean*, C^2NHS^2, also $= H,C^2NHS^2$; Völckel als die Verbindung von 1 At. Schwefeluren mit 1 At. Hydrothion $= C^2NHS,HS$. Laurent (*Compt. rend.* 20, 850; *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 280), wie auch früher Völckel (*Ann. Pharm.* 38, 318), nimmt sie als Oxamid, $C^4N^2H^4O^4$, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, und nennt sie *Oxamide sulfuré*, oder *Sulfoxamid*, wie auch beide Verbindungen bei der Behandlung mit Alkalien Oxalsäure liefern.

Zersetzungen. 1. Bei gelindem Erhitzen sublimirt sich der kleinere Theil unzersetzt, während der gröfsere unter Schwärzung Hydrothionammoniak entwickelt, und Kohle lässt. Wöhler. Beim Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer entwickelt die Verbindung viel Ammoniakgas, Wöhler, und Wasser, Liebig u. Wöhler. — 2. Chlorgas zersetzt die Verbindung erst beim Erwärmen, unter Bildung von Chlorschwefel. Völckel. — 3. Salpetersäure erzeugt beim Erhitzen Schwefelsäure. Wöhler. — 4. Beim Kochen mit wässrigem (concentrirtem, Völckel) ätzenden oder kohlensauren Kali bildet sich

Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium. LIEBIG u. WÖHLER. $2C^2NH^2S^2 + 4KO = 2KS + C^2NK + C^2NKS^2 + 4HO$. Aber beim Kochen mit verdünntem Kali erhält man Ammoniak, Schwefelkalium und oxalsaures Kali. $C^4N^2H^4S^4 + 6KO + 2HO = 2NH^3 + 4KS + C^4K^2O^8$. — 5. Auf dieselbe Weise wirkt kochende verdünnte Salzsäure, sofern sie salzsaures Ammoniak, Hydrothion und Oxalsäure erzeugt. VÖLCKEL. $C^4N^2H^4S^4 + 8HO + 2HCl = 2NH^4Cl + 4HS + C^4H^2O^8$. — 6. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt das Zweifach-Hydrothioncyan einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, unter Freiwerden von Cyan und Salpetersäure. WÖHLER. $C^2NH^2S^2 + 2(AgO,NO^5) = 2AgS + 2HO + C^2N + 2NO^5$. — 7. Beim Erhitzen mit Hyperoxyden erhält man Blausäure und ein lösliches Schwefelcyansalz. LIEBIG u. WÖHLER [?]. — 8. Beim Auflösen in wässrigem Hydrothionschwefelkalium erhält man Schwefelammonium und braune paracyanartige Materie. VÖLCKEL. — Die Verbindung wird nicht zersetzt durch trocknes salzsaures Gas, selbst bei 100°; durch schweflige Säure; durch Ammoniakgas und wässriges Ammoniak, und auch nicht beim Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Quecksilberoxyd. VÖLCKEL. Auch löst sie sich in kalter Kalilauge ohne Zersetzung. WÖHLER.

Verbindungen. Das Zweifach-Hydrothioncyan löst sich sehr wenig in kaltem *Wasser*, etwas reichlicher in kochendem, aus welchem es beim Erkalten anschiefst. WÖHLER.

Es löst sich mit gelber Farbe in *Vitriolöl*, daraus durch Wasser unverändert fällbar. WÖHLER.

Es löst sich in *Weingeist*, WÖHLER, und *Aether*, etwas besser als in Wasser, VÖLCKEL.

Metallverbindungen. In ihnen ist nach VÖLCKEL 1 At. H durch 1 At. Metall vertreten.

Kaliumverbindung. — Das Hydrothioncyan löst sich in kaltem verdünnten Kali sehr reichlich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher es durch Säuren wieder unverändert gefällt wird. Die Lösung hält weder Schwefelkalium noch Schwefelcyankalium. Sie liefert bei kaltem Verdunsten viele kleine Krystalle, färbt sich aber immer dunkler (beim Erhitzen sogleich) und hält zuletzt Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium. WÖHLER. In dieser Lösung nimmt VÖLCKEL die Verbindung C^2NHS,KS an.

Die wässrige Lösung des Hydrothioncyans fällt nicht die *Zink* - und *Eisen*-Salze. WÖHLER.

Bleiverbindung. — Die Lösung des Hydrothioncyans in Wasser gibt mit Bleizucker einen dicken pomeranzengelben Niederschlag, welcher beim behutsamen Trocknen seine Farbe behält, sich aber bei stärkerem Erhitzen, auch schon beim Kochen mit Wasser, in schwarzes Schwefelblei verwandelt. Wässriges Kali verwandelt ihn augenblicklich in Schwefelblei, während Cyankalium und Schwefelcyankalium in die Lösung tritt. Kochende Salzsäure bildet mit der Bleiverbindung eine gelbrothe Lösung, aus welcher Weingeist das gebildete Chlorblei fällt, während das unzersetzte Hydrothioncyan gelöst bleibt. WÖHLER. — VÖLCKEL fällt die Bleizuckerlösung durch überschüssiges weingeistiges Hydrothioncyan, denn überschüssiger Bleizucker zersetzt den Niederschlag zum Theil, besonders, wenn man nicht rasch abfiltrirt. Der Niederschlag darf in der Wärme getrocknet werden. Bei der Zersetzung

durch Kochen mit Wasser entsteht nach VÖLCKEL Schwefelblei, Cyangas und eine Lösung von gelbem und rothem Hydrothioncyan zugleich, nach der Gleichung: $5C^2NHPbS^2 = 5PbS + 2C^2N + C^4N^2H^3S^3 + C^2NH^2S^2$. VÖLCKEL. — [Es ist auffallend, dass bei dem Ueberschusse von Cyan nicht alles rothe Hydrothioncyan in gelbes übergeht, etwa nach der Gleichung: $3C^2NHPbS^2 = 3PbS + C^2N + C^4N^2H^3S^3$.]

			VÖLCKEL	WÖHLER
2 C	12	7,36	7,40	
N	14	8,59	8,56	
H	1	0,62	0,73	
Pb	104	63,80	64,24	64,25
2 S	32	19,63		
	163	100,00		

Kupferverbindung. — Das wässrige Hydrothioncyan gibt mit Kupferoxydsalzen einen schwarzgrünen Niederschlag, der sich dem Bleiniederschlag ähnlich verhält. WÖHLER.

Quecksilberverbindung. — Die wässrige Lösung gibt mit Cyanquecksilber unter Entbindung von Blausäure einen weifsen, schnell grau werdenden, und mit Aetzsublimat unter Freimachung von Salzsäure einen dicken weifsen Niederschlag. WÖHLER.

Gepaarte Verbindung.

Schwefelcyan-Schwefelformafer. $C^2H^3S,C^2NS = C^2H^3,C^2NS^2$.

CAHOURS. 1846. *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 261; auch *Ann. Pharm.* 61, 96; Ausz. *Compt. rend.* 22, 364.

Schwefelcyanmethyl, Sulfocyanure de methyle.

Man destillirt gleiche Theile von Schwefelcyankalium und methylschwefelsaurem Kalk in concentrirter wässriger Lösung und rectificirt die unter dem wässrigen Destillat befindliche gelbliche Flüssigkeit nach dem Trocknen durch Chlorcalcium. $C^2NKS^2 + C^2H^3CaO^2,2SO^3 = C^4NH^3S^2 + KO,SO^3 + CaO,SO^3$. — Wegen des heftigen stofsweifsen Kochens ist eine Retorte von 10fachem Gehalt und gelindes Erhitzen nöthig, damit nichts überspritze; die ersten 90 Proc. gehen bei 132 bis 133° über; zuletzt steigt der Siedpunct auf 137 bis 138°.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,115 spec. Gew. bei 16°. Kocht stetig zwischen 132 und 133°. Dampfdichte 2,549 bis 2,570. Riecht knoblauchartig und nimmt etwas den Kopf ein.

			CAHOURS		Maafs	Dichte
4 C	24	32,88	33,12	C-Dampf	4	1,6640
N	14	19,18	19,14	N-Gas	1	0,9706
3 H	3	4,11	4,19	H-Gas	3	0,2079
2 S	32	43,83	43,97	S-Dampf	⅓	2,2186
C^2H^3S,C^2NS	73	100,00	102,42	Aferdampf	2	5,0611
					1	2,5306

Es ist Holzgeist + Schwefelblausäure — 2 Wasser. $C^2H^4O^2 + C^2NHS^2 = C^4NH^3S^2 + 2Aq$.

Chlor wirkt allmälig ein, und bildet schon im Tageslicht schöne Krystalle von fixem Chlorcyan und viel schweres gelbes Oel, welches mit Ammoniak erstarrt. — Kaltes wässriges Kali ist fast ohne Wirkung, aber weingeistiges entwickelt daraus beim Erhitzen Ammoniak und $C^2H^3S^2$ (IV, 240), während Cyankalium und kohlensaures Kali

bleibt. [?] — Weingeistiges Schwefelkalium zersetzt den Afer in $C^2H^3S^2$ und Schwefelcyankalium. $C^4NH^3S^2 + KS^2 = C^2H^3S^2 + C^2NKS^2$. — Wässriges Ammoniak verwandelt ihn ziemlich schnell in eine braune moderartige Materie und in eine kleine Menge einer krystallischen Substanz.

Der Afer löst sich wenig in Wasser, demselben seinen Geruch ertheilend. Er löst sich in warmer ziemlich concentrirter Salpetersäure, aus der er sich beim Erkalten wieder vollständig abscheidet. Er mischt sich mit Weingeist und Vinäther nach allen Verhältnissen. Cahours.

Selencyankalium. C^2NKSe^2.

Berzelius (1820). *Schw.* 31, 60.

Beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Selen in einer Retorte entwickelt sich Stickgas und vielleicht auch Selenkohlenstoff; aus dem rückständigen Gemenge von Seleneisen und Selencyankalium zieht man letzteres durch Wasser aus, bei dessen Abdampfen wasserfreie Krystalle erhalten werden, die in Form und Geschmack ganz denen des Schwefelcyankaliums gleichen. Sie schmelzen in der Hitze und bleiben bei abgehaltener Luft in der Glühhitze unzersetzt. Sie lösen sich noch leichter in Wasser als das Schwefelcyankalium, und zerfliefsen an der Luft. Aus der gelblichen Lösung fällen Säuren und Salze mit schwächeren Basen, wie schwefelsaures Eisenoxyd (nur dass hier mit dem rothen Körper zugleich diese Basis niederfällt) einen rothen, dem Selen ähnlichen Körper, unter Entwicklung eines widrigen Geruchs; bei der Destillation eines solchen Gemisches geht ein unerträglich riechendes, anfangs feurig gewürzhaft, dann widrig bitter schmeckendes, Lackmus nicht röthendes Wasser über, also nichts von einer Selenblausäure; der Rückstand der Destillation hält ein Ammoniaksalz. Berzelius.

Nicht blofs stärkere Mineralsäuren, sondern auch Oxalsäure, Tartersäure und Essigsäure, diese jedoch in der Kälte langsamer, zersetzen das wässrige Selencyankalium; hierbei färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann orange, und setzt ein scharlachrothes Pulver von Selen ab, während Blausäure frei wird. Chlor fällt aus der wässrigen Lösung ebenfalls Selen und bildet Chlorcyan. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 16, 618).

Die Verbindung lässt sich auch erhalten durch Lösen von Selen in wässrigem Cyankalium. Wiggers.

Tellurcyankalium?

Beim Schmelzen von Tellur mit Cyankalium bildet sich eine gleichförmige Masse, aus welcher jedoch Wasser das reine Cyankalium aufnimmt, unter Ausscheidung des Tellurs in Pulvergestalt. Berzelius (*Lehrb.*). Durch Zusammenschmelzen des Tellurs mit Blutlaugensalz erhält man eine schwarze Masse, bei deren Auflösen in Wasser das Tellur ebenfalls als schwarzes Pulver zurückbleibt. Berzelius (*Schw.* 31, 62).

Nebenkern C^2NJ.

Iodcyan. C^2NJ.

H. DAVY. *Gilb.* 54, 384.
WÖHLER. *Gilb.* 69, 281.
SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 27, 184; auch *Schw.* 43, 42; auch *Pogg.* 2, 334. — *Ann. Chim. Phys.* 29, 184; 34, 100; 35, 293 u. 344.
VAN DYK. *Repert.* 21, 223.

Cyanure d'Iode. — Von H. DAVY 1816 entdeckt.

Bildung. Beim Zusammenreiben von Iod mit Cyanquecksilber, H. DAVY, oder Cyansilber, WÖHLER. $C^2NHg + 2J = C^2NJ + HgJ$. — Die Zersetzung wird durch Erwärmen sehr beschleunigt. Auch Gegenwart von wenig Feuchtigkeit beschleunigt die Bildung des Iodcyans. SERULLAS. Beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Th. Cyanquecksilber mit 1 Th. Iod in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre erhält man Iodcyan, dessen Krystalle die Röhre ausfüllen, und tropfbares Cyan [von der Zersetzung des überschüssigen Cyanquecksilbers durch die Hitze herrührend], welches wenig Iod, aber kein Iodcyan, mit rother Farbe gelöst enthält. SERULLAS. Durch Erhitzen von Iod in Cyangas erhält man kein Iodcyan, also scheint es bloſs durch Substitution gebildet werden zu können. SERULLAS.

Darstellung. 1. Man erhitzt ein Gemenge von Cyanquecksilber und Iod, und verdichtet den Dampf des Iodcyans in einem kälteren Theile des Apparats. Gewöhnlich nimmt man nach SERULLAS's Vorgang 2 Th. Cyanquecksilber auf 1 Th. Iod; da aber beide Stoffe das Atomgewicht 126 haben, und da 1 At. des ersteren 2 At. des letzteren braucht, so sollte man umgekehrt 1 Th. Cyanquecksilber auf 2 Th. Iod nehmen, oder etwas weniger Iod, damit kein freies Iod das Sublimat verunreinige. GM. — *a.* Man mengt 2 Th. Cyanquecksilber mit 1 Th. Iod sehr genau, aber schnell, um durch Verdampfen keinen Verlust zu erleiden, und erwärmt das Gemenge allmälig und gelinde entweder in einer mit Vorlage versehenen Retorte, oder in einem weithalsigen Kolben, dessen Mündung unter eine mit einer Glasplatte theilweise verschlossene Glocke leitet; oder man erhitzt das Gemenge in einer kleinen Porcellanschale, bis das Iodcyan sich zu verflüchtigen beginnt, setzt sie dann auf eine groſse Glasplatte, und stülpt eine Glasglocke darüber, in welcher sich 15 Minuten lang das Iodcyan in groſsen weiſsen Flocken sublimirt. SERULLAS. — *b.* VAN DYK setzt auf den weithalsigen Kolben, der das Gemenge enthält und erwärmt wird, eine hohle Glaskugel, welche Er mit einer andern vertauscht, so oft sie mit dem Sublimat angefüllt ist. — *c.* WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 19, 320) bringt, um die Beimengung von Iodquecksilber zu vermeiden, das Gemenge in den verschlossenen Theil einer Retorten-artig gebogenen Glasröhre, zieht ihr offenes Ende zu einer feinen Spitze aus, erhitzt das Gemenge in einem concentrirten Chlorzinkbade allmälig auf 135°, bis sich nach einigen Stunden der offene Schenkel der Röhre mit den Nadeln des Iodcyans gefüllt hat, den man dann an beiden Enden zuschmelzt. — *d.* MITSCHERLICH (*Lehrb.*) fügt zum Gemenge von Cyanquecksilber und Iod Wasser, und erhitzt dieses zum Kochen. — Vom Iodquecksilber, welches sich besonders gegen das Ende der Operation dem Iodcyan beimengt, reinigt man dasselbe durch nochmalige Sublimation im Wasserbade oder an der Sonne, welche sehr langsam erfolgt. Gibt es, erst mit concentrirtem wässrigen Kali, dann mit Salpetersäure übersättigt, keinen Niederschlag von Iodquecksilber, so ist es frei hiervon. SERULLAS.

2. Man erwärmt das Gemenge von Iod und Cyansilber. So erhält man das Iodcyan reiner. WÖHLER. — Auf 134 Th. (1 At.) Cyansilber etwas weniger als 252 Th. (2 At.) Iod.

3. Man löst in concentrirtem Cyankalium so viel Iod auf, dass die Lösung beim Erkalten zu einer Krystallmasse gesteht, und er-

hitzt diese gelinde bis zur Sublimation des Iodcyans. LIEBIG (*Chim. org.* 1, 180).

Eigenschaften. Weifse, lange, sehr zarte und lockere Nadeln, feder- und stern-förmig vereinigt. Sinkt in Vitriolöl schnell zu Boden. Hat seinen Siedpunct weit über 100° und verdampft unzersetzt, auch schon bei Mittelwärme. Riecht höchst durchdringend und stechend, zugleich nach Iod und Cyan; reizt die Augen stark zu Thränen; schmeckt äufserst beifsend (bei Gehalt an Iodquecksilber metallisch). SERULLAS. Seine wässrige Lösung ist neutral gegen Curcuma und Lackmus, SERULLAS, WÖHLER, und bläut nicht Stärkmehl, WÖHLER. Wirkt sehr giftig durch Iod und Cyan zugleich.

			SERULLAS
2 C	12	7,89	
N	14	9,21	
J	126	82,90	80,66
C^2NJ	152	100,00	

Zersetzungen. 1. Das Iodcyan, auf glühende Kohlen geworfen, SERULLAS, oder durch eine glühende Röhre geleitet, WÖHLER, entwickelt die violetten Dämpfe des Iods. Auch die wässrige Lösung theilt bei längerem Aufbewahren der darüber stehenden Luft eine blass violette Farbe mit. SERULLAS. — 2. *Vitriolöl* zersetzt das Iodcyan sehr langsam, färbt sich roth und schlägt Iod nieder. SERULLAS. — 3. *Schwefligsaures Gas* wirkt nicht ein, aber die wässrige Säure bildet unter Wasserzersetzung Schwefelsäure, Blausäure und Iod, welches sich dann mit mehr schwefliger Säure in Hydriod und Schwefelsäure zersetzt. SERULLAS. $CyJ + HO + SO^2 = SO^3 + HCy + J$; und $CyJ + 2HO + 2SO^2 = 2SO^3 + HCy + HJ$. Doch scheint ein Theil des Iodcyans unzersetzt zu bleiben, denn nach SERULLAS gibt die Flüssigkeit, durch Kochen von Blausäure und Hydriod befreit, mit Kali, dann Eisenvitriol, dann Salzsäure einen grünen Niederschlag. — 4. *Salzsäure* zersetzt das Iodcyan in Blausäure und Iod. SERULLAS. Der Vorgang hierbei ist nicht wohl einzusehen; nach WÖHLER wirkt die Salzsäure nicht zersetzend. — 5. Bei Abhaltung des Wassers zersetzt sich das Iodcyan mit *Hydrothiongas* in Blausäure und schwarzen Iodschwefel; bei Gegenwart von Wasser in Blausäure, Hydriod und niederfallenden Schwefel. WÖHLER. $CyJ + HS = HCy + SJ$; und $CyJ + 2HS = HCy + HJ + 2S$. — 6. Das Iodcyan löst sich in *Kalilauge* zu Cyankalium, Iodkalium und wahrscheinlich auch zu iodsaurem Kali. SERULLAS. Etwa so: $3CyJ + 6KO = 3KCy + 2KJ + KO,JO^5$. — Die alkalische Lösung, mit einer Säure versetzt, bläut daher Stärkmehl, und sie liefert, mit einem Eisenoxydoxydulsalze, dann mit Salzsäure gemischt, Berlinerblau. WÖHLER. SERULLAS erhielt, statt des Berlinerblau's, einen grünen Niederschlag. — Nach einer späteren Beobachtung von SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 35, 345) scheint bei Zusatz von wenig Kali zu wässrigem Iodcyan auch cyansaures Kali zu entstehen, denn dieses Gemisch, mit einer Säure übersättigt, entwickelt Kohlensäure, und hält jetzt Ammoniak. — 7. Man füge zu wässrigem Iodcyan zuerst Kali, dann *Eisenvitriol*, dann Salzsäure, oder erst Eisenvitriol, dann Kali, dann Salzsäure, so erhält man einen grünen Niederschlag. SERULLAS. Unterschied von Bromcyan und Chlorcyan, die nur im letzteren Falle den grünen Niederschlag geben. — 8. *Phosphor* kommt in Berührung mit dem Iodcyan ins Schmelzen, und erzeugt, oft unter Feuerentwicklung, Iodphosphor; das Cyan wird hierbei wahrscheinlich

in Freiheit gesetzt. Wöhler, Dyk. Eben so erzeugt gepulvertes *Antimon* beim Erwärmen unter Geräusch Iodantimon; und *Quecksilber*, mit wässrigem Iodcyan geschüttelt, wird unter Freiwerden des Cyans erst zu gelbem, dann zu rothem Iodquecksilber. Wöhler.

Trocknes Chlorgas und Salpetersäure zersetzen nicht das Iodcyan. Serullas.

Verbindungen. Das Iodcyan nimmt *Krystallwasser* auf. Serullas. — Es löst sich leicht in Wasser; die farblose Lösung hat dessen Geruch und Geschmack, wirkt nicht auf schwere Metallsalze, und fällt namentlich nicht die Silberlösung. Wöhler, Serullas.

Es löst sich unzersetzt in wässriger *Schwefel-, Salz-* oder *Salpeter-Säure* zu farblosen Flüssigkeiten. Wöhler, van Dyk.

Es verbindet sich mit *Ammoniak*. Bineau.

Es löst sich in *Weingeist* noch reichlicher, als in Wasser, Serullas, noch leichter in *Aether* und *flüchtigen Oelen*, wie Terpenthinöl, van Dyk; auch löst es sich in *fetten Oelen*, van Dyk. — Die ätherische Lösung wird durch Kali hellgelb und getrübt, unter Entwicklung eines Geruchs nach Blausäure. van Dyk.

Iodcyan-Ammoniak. $3NH^3,C^2NJ$ und NH^3,C^2NJ.

Iodcyan absorbirt das trockne Ammoniakgas langsam und behält in den ersten Tagen sein früheres Aussehen, nur dass sich einige Krystalle darauf absetzen; später verwandelt es sich allmälig in eine Flüssigkeit, die in 8 Tagen mit Ammoniak gesättigt ist. Die rothgelbe Färbung derselben rührt wohl vom unvollständigen Ausschlusse der Luft her, welche etwas Iod frei machte.

Die Flüssigkeit haucht an der Luft viel Ammoniak aus, und erstarrt zu einer krystallisch blättrigen Masse; sie kocht ungefähr bei 50° und wird unter Verlust von 16 Proc. (2 At.) Ammoniak fest. Dieser Rückstand schmilzt bei stärkerem Erhitzen, entwickelt Ammoniak und, wegen des Luftzutritts, freies Iod, gibt ein weifses Sublimat von Hydriodammoniak, und lässt einen gelben Rückstand von Mellon. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 67, 234).

	Flüssigkeit		Bineau		Feste Verbindung	
$3NH^3$	51	25,12	24,2	NH^3	17	10,06
C^2NJ	152	74,88	75,8	C^2NJ	152	89,94
$3NH^3,C^2NJ$	203	100,00	100,0	NH^3,C^2NJ	169	100,00

Nebenkern C^2NBr.

Bromcyan. C^2NBr.

Serullas. Ann. Chim. Phys. 34, 100; auch *Schw.* 49, 246; auch *Pogg.* 9, 338. — *Ann. Chim. Phys.* 35, 294 u. 345.

K. Löwig. Das Brom u. s. chemischen Verhältnisse. Heidelb. 1829. 69.

Cyanure de Brome. Von Serullas 1827 entdeckt.

Darstellung. 1. Man übergiefst 2 Th. Cyanquecksilber, welches sich in einer mit Eis abgekühlten tubulirten Retorte oder unten verschlossenen Glasröhre befindet, mit 1 Th. Brom, welches unter starker Wärmeentwicklung Bromquecksilber und Bromcyan bildet; letzteres sublimirt sich in Nadeln, anfangs mit Brom gemengt, bis dieses

wieder herabgeflossen und völlig in Verbindung getreten ist. Hierauf bewirkt man durch gelindes Erwärmen die Sublimation des Bromcyans in eine mit der Retorte verbundene erkältete Vorlage. SERULLAS. — 2. Man fügt zu wässriger Blausäure, die sich in einer Kältemischung befindet, so lange Brom in sehr kleinen Antheilen, um keine zu starke Erhitzung zu veranlassen, als seine Farbe verschwindet, und bis die Flüssigkeit sich röthlich zu färben beginnt, und presst entweder die durch die spiefsige Krystallisirung des Bromcyans gestehende Flüssigkeit unter 0° zwischen Fliefspapier aus, oder entwickelt aus ihr das Bromcyan durch gelinde Wärme, wo wässriges Hydrobrom zurückbleibt. LÖWIG. — 3. Man fügt in einer sehr kalt gehaltenen Röhre zu Brom und Wasser so lange Cyanquecksilber und Salzsäure, bis die rothe Farbe verschwunden ist, zieht den offenen Theil der Röhre zu einer Spitze aus, die zugeschmolzen wird, und taucht ihren unteren Theil in warmes Wasser, damit sich das Bromcyan im oberen Theile sublimire. MITSCHERLICH (*Lehrb.*).

Eigenschaften. Sublimirt sich im ersten Momente der Darstellung in langen zarten Nadeln, die sich dann in kleine wasserhelle Würfel verwandeln. SERULLAS. Schmilzt bei + 4° LÖWIG, über + 16° SERULLAS, noch nicht bei 40° BINEAU. Dampfdichte = 3,607. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 68, 425). Es hat einen niedrigern Siedpunct, als das Iodcyan, und verdunstet schon bei 15° SERULLAS. Sein Dampf hat denselben stechenden Geruch, wie der des Iodcyans, nur noch in höherem Grade, reizt die Augen stark zu Thränen, und sein Einathmen ist gefährlich, SERULLAS; er schmeckt äufserst beissend, LÖWIG; 1 Gran in Wasser gelöst, in die Speiseröhre eines Kaninchens gegossen, tödtet es augenblicklich, SERULLAS. Es entfärbt augenblicklich Lackmus- und Curcuma-Papier, und röthet, auch in Wasser gelöst, nicht Lackmus. LÖWIG.

				Maafs	Dampfdichte
2 C	12	11,32	C-Dampf	2	0,8320
N	14	13,21	N-Gas	1	0,9706
Br	80	75,47	Brom-Dampf	1	5,5465
C^2NBr	106	100,00	Bromcyandampf	2	7,3491
				1	3,6745

Zersetzungen. 1. Wässrige *schweflige Säure* bildet mit dem Bromcyan: Schwefelsäure, Hydrobrom und Blausäure. LÖWIG. — 2. Wässriges *Kali* erzeugt Cyankalium, Bromkalium und bromsaures Kali. SERULLAS, LÖWIG. Fügt man zu der gesättigten Lösung des Bromcyans Kali, und dann eine Säure, so entwickelt sich Kohlensäure, und die Flüssigkeit hält Ammoniak. SERULLAS. — 3. Die wässrige Lösung, erst mit *Eisenvitriol*, dann mit Kali, dann mit einer Säure versetzt, gibt einen grünen Niederschlag. SERULLAS. Erst Kali, dann Vitriol, dann Säure gibt den grünen Niederschlag nicht. SERULLAS. — 4. Die wässrige Lösung des Bromcyans, langsam zur Trockne verdunstet, lässt Hydrobrom-Ammoniak. LÖWIG. [In diesem Falle müsste zugleich Kohlensäure entstehen: $C^2NBr + 4HO = C^2O^4 + NH^4Br$]. — 5. Mit *Phosphor* gelinde erwärmt, verdampft das Bromcyan gröfstentheils unzersetzt, doch bildet es ein wenig Bromphosphor; *Antimon*, in seinem Dampfe erhitzt, gibt Bromantimon und Cyangas; *Quecksilber* zersetzt die

gesättigte wässrige Lösung des Bromcyans in Bromquecksilber und Cyan. LÖWIG. In Vitriolöl, Salzsäure und Salpetersäure löst sich das Bromcyan ohne Zersetzung auf. LÖWIG.

Verbindungen. Das Bromcyan gibt mit etwas *Wasser* Krystalle, welche bei einer höheren Temperatur fest bleiben, als das trockne Bromcyan. — Es löst sich leichter in Wasser, als das Iodcyan. SERULLAS. — Mit *Ammoniak.* BINEAU. — Es löst sich in *Weingeist* leichter, als Iodcyan. SERULLAS.

Bromcyan-Ammoniak.

a. *Flüssiges,* $6NH^3,CyBr$. — Das Bromcyan absorbirt das Ammoniakgas anfangs sehr rasch, dann immer langsamer, so dass die vollständige Sättigung erst nach sehr langer Zeit erfolgt. Hierbei verwandeln sich die zuerst gebildeten Krystalle von b in eine farblose, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, welche schon durch die Wärme der Hand zum Kochen kommt, und sowohl beim Erwärmen als beim Aussetzen an die Luft schnell 4 At. Ammoniak verliert, und zu der folgenden Verbindung erstarrt. BINEAU.

b. *Festes.* $2NH^3,CyBr$. — Bleibt nach dem Aussetzen der Verbindung a an die Luft in farblosen Nadeln, nach dem Erhitzen derselben bis zum Kochen als ein weifses Pulver. Es ist geruchlos, schmeckt äufserst stechend, ist luftbeständig. — Es schmilzt noch vor dem *Glühen,* entwickelt Ammoniak unter Kochen, gibt ein Sublimat von Hydrobrom-Ammoniak, und lässt beim Rothglühen Mellon. $3(2NH^3,C^2NBr) = 2NH^3 + 3NH^4Br + C^6N^4$. — *Salpetersäure* macht Brom daraus frei. — *Vitriolöl* entwickelt daraus Hydrobromgas, mit Bromdämpfen gemengt. — *Salzsäure* löst es ohne Gasentwicklung. — *Wasser* löst es leicht, zu einer Flüssigkeit, welche aus Silberlösung Bromsilber fällt, aber dennoch nicht Hydrobrom-Ammoniak und cyansaures Ammoniak hält, denn beim Abdampfen liefert sie Krystalle, welche beim Glühen Mellon lassen, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 239; 70, 257).

a. Flüssiges			BINEAU	b. Festes			BINEAU
$6NH^3$	102	49,04	48,5	$2NH^3$	34	24,28	24,9
CyBr	106	50,96	51,5	CyBr	106	75,72	75,1
$6NH^3,CyBr$	208	100,00	100,0	$2NH^3,CyBr$	140	100,00	100,0

Nebenkern C^2NCl.

Flüchtiges Chlorcyan. C^2NCl.

BERTHOLLET. *Ann. Chim.* 1, 35.
GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 95, 200, auch *Schw.* 16, 55; auch *Gilb.* 53, 168.
SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 35, 291 u. 337; auch *N. Tr.* 16, 1, 213; Ausz. *Pogg.* 11, 87. — *J. Chim méd.* 7, 129; auch *Pogg.* 21, 495.

Chlorure de cyanogène gazeux. Protochlorure de cyanogène. — BERTHOLLET erhielt beim Zusammenbringen von Chlor mit Blausäure eine besondere Materie, welche Er für *oxydirte Blausäure* hielt. GAY-LUSSAC gelang es, das Chlorcyan als Gas darzustellen, jedoch mit kohlensaurem Gas gemengt, und mehrere seiner Verhältnisse zu ermitteln. SERULLAS erhielt es in reiner Gestalt, und untersuchte es genauer.

Bildung. 1. Beim Einwirken des Chlorgases auf feuchtes Cyan-

quecksilber im Dunkeln und bei niedriger Temperatur. $HgCy + 2Cl = HgCl + CyCl$. In ungefähr 8 Stunden ist das Chlorgas in ein gleiches Maafs Chlorcyangas verwandelt. Aber beim Einwirken von Licht oder einer Wärme von nur 30—40° erhält man statt des Chlorcyans Salmiak und Spuren von Kohlensäure (und gelbes Oel). Bei der Einwirkung des Chlors tritt Wärmeentwicklung ein; wenn man daher das feuchte Cyanquecksilber in, mit Chlorgas gefüllte, mehr als 3 Liter haltende Flaschen bringt, so kann die Wärme so weit steigen, dass kein Chlorcyan erhalten wird. SERULLAS. Bei völliger Abwesenheit von Wasser wirkt Chlorgas auf Cyanquecksilber im Dunkeln nicht ein, aber im Lichte erzeugt es gelbes Oel. GAY-LUSSAC, SERULLAS. — 2. Beim Durchleiten von Chlor durch wässrige Blausäure. GAY-LUSSAC.

Darstellung. Man bringt in, 2 höchstens 3 Liter haltende, mit einem Glasstöpsel fest verschliefsbare und mit Chlorgas gefüllte Flaschen auf jedes Liter Chlor 5 Gramme gepulvertes Cyanquecksilber, mit wenig Wasser befeuchtet, aber nicht darin gelöst, stellt die Flaschen 24 Stunden lang ins Dunkle, bis das Chlor seine Farbe verloren hat, erkältet sie hierauf in einer Mischung von Kochsalz und Eis, von wenigstens — 18°, bis sich das Chlorcyangas zu Krystallen verdichtet hat, giefst dann in jede Flasche 100 Gramm Wasser, giefst die erhaltene Lösung aus sämmtlichen Flaschen in einen langhalsigen Kolben, so dass er beinahe voll wird, und vereinigt diesen mittelst einer Schenkelröhre mit einer Chlorcalcium haltenden 2mündigen Flasche, aus deren zweiter Mündung das Chlorcyangas mittelst einer zweiten Schenkelröhre in eine mit Kältemischung umgebene Flasche zu treten hat. Erwärmt man nun die wässrige Lösung im Kolben, so verdichtet sich das Gas krystallisch in der letzten Flasche, welche dann mit einem Glasstöpsel sehr fest zu verschliefsen ist. — Bei gewöhnlicher Temperatur schmelzen die Krystalle in der Flasche und vergasen sich. Bringt man aber in die Flasche, so lange sie sich noch in der Kältemischung befindet, wenig Wasser, und nimmt sie dann gut verschlossen heraus, so bilden sich 2 Schichten, von welchen die obere wässriges Chlorcyan, die untere wahrscheinlich Chlorcyanhydrat ist. SERULLAS.

Früher von SERULLAS empfohlene Bereitungsweisen: 1. Man verfährt wie oben, jedoch mit Chlor-haltenden Flaschen von nur 1 Liter. Nachdem das gebildete Chlorcyan in der Kältemischung verdichtet ist, bringt man in jede Flasche, um das Wasser zu entziehen, Chlorcalcium in so kleinen Antheilen, dass keine bedeutende Temperaturerhöhung statt findet, zieht die gut verschlossene Flasche aus der Kältemischung heraus, stellt sie 3 Tage bei Mittelwärme hin, damit das Chlorcyangas völlig entwässert werde, bringt sie wieder in die Kältemischung, in welcher sich zugleich mit Quecksilber gefüllte Flaschen befinden, füllt die ersteren Flaschen nach völliger Verdichtung des Chlorcyans völlig mit dem erkälteten Quecksilber, um Luft und auch wohl andere fremdartige Gase auszutreiben, versieht dann eine der Flaschen nach der andern mit einem Gasentwicklungsrohr, nimmt sie aus der Kältemischung, erwärmt sie, weil die Erwärmung durch die umgebende Luft zu langsam erfolgt, aus der Ferne durch einige glühende Kohlen, wo heftiges Kochen eintritt, lässt die zuerst aus der Röhre tretende Luft entweichen, und fängt dann das Chlorcyangas über Quecksilber auf. — 2. Da die Lösung des Chlorquecksilbers, welche man bei der Bereitung des oben gedachten gelben Oels (des Chlorcyanöls) aus wässrigem Cyanquecksilber und Chlor im Sonnenlichte erhält, auch Chlorcyan hält, so kann man die Lösung in einem Kolben erwärmen, das sich entwickelnde Chlorcyangas durch eine Röhre leiten, welche Chlorcalcium, dann Marmor, dann wieder Chlorcalcium

hält, um es dadurch von Wasser und Salzsäure zu befreien, und es hierauf durch eine nach unten gebogene Röhre in eine mit Kältemischung umgebene Flasche leiten, worin sich das Gas zu Krystallen verdichtet. SERULLAS.

Bei allen diesen Arbeiten muss man wegen der *äufserst giftigen Wirkung des Chlorcyangases* sein Entweichen in die Luft, wodurch es eingeathmet werden könnte, auf das Sorgfältigste verhüten. SERULLAS. — [Eine Kältemisckung mit salzsaurem Kalk möchte daher der mit Kochsalz vorzuziehen sein.]

GAY-LUSSAC leitete Chlorgas durch wässrige Blausäure, bis sie Indigtinctur zu entfärben begann, entzog ihr durch Schütteln mit Quecksilber diesen Ueberschuss von Chlor, und entwickelte durch mäfsiges Erhitzen das Chlorcyangas, welches jedoch mit kohlensaurem Gas verunreinigt war.

Eigenschaften. Bei —18° lange durchsichtige Nadeln, bisweilen zu harten, spröden Massen vereinigt. — Schmilzt bei —15 bis —12° zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Diese hält sich noch bei +20° unter einem 4fachen Luftdruck, oder nach dem Einschmelzen in eine starke Glasröhre. Aber bei gewöhnlichem Luftdruck siedet sie schon bei —12°. Das (farblose, GAY-LUSSAC) Gas riecht unerträglich, erregt heftiges Thränen (auch nach GAY-LUSSAC), und beifst die Haut an wunden Stellen heftig. Weniger als 1¼ Gran, in wässriger Lösung einem Kaninchen gegeben, tödtet es augenblicklich. Das Gas und die wässrige Lösung ist neutral gegen Curcuma und Lackmus. SERULLAS. GAY-LUSSAC's Gas röthet Lackmus, wohl wegen beigemengter Kohlensäure oder Salzsäure.

				Maafs	Dichte
2 C	12	19,54	C-Dampf	2	0,8320
N	14	22,80	N-Gas	1	0,9706
Cl	35,4	57,66	Cl-Gas	1	2,4543
C^2NCl	61,4	100,00	Chlorcyangas	2	4,2569
				1	2,1284

Zersetzungen. 1. Das flüchtige Chlorcyan verwandelt sich von freien Stücken in fixes Chlorcyan. LIEBIG (*Chim. org.* 1, 178). — 2. Das Gas, mit Sauerstoffgas gemengt, lässt sich durch den elektrischen Funken nicht entzünden, aufser bei Zusatz von Wasserstoffgas; hier entsteht unter heftiger Verpuffung und blauweifsem Lichte ein Nebel, und 1 Maafs Chlorcyangas hat 1 Maafs kohlensaures erzeugt und ½ Maafs Stickgas entwickelt. GAY-LUSSAC. — 3. Wässriges Chlorcyangas von wässrigem Kali absorbirt, oder wässriges Chlorcyan, mit Kali versetzt, entwickelt bei Zusatz einer Säure viel Kohlensäure und hält jetzt Ammoniak. GAY-LUSSAC, SERULLAS. $C^2NCl + 4HO = 2CO^2 + NH^3 + HCl$. — 4. Das wässrige Chlorcyan, erst mit Eisenvitriol, dann mit Kali, dann mit einer Säure versetzt, gibt einen grünen Niederschlag. GAY-LUSSAC. Dieser entsteht aber nicht, wenn man umgekehrt erst Kali, dann Vitriol, dann eine Säure zufügt; also muss bei der Verbindung mit Kali schon eine Veränderung vor sich gehen, wiewohl dabei kein Ammoniak erzeugt wird. GAY-LUSSAC, SERULLAS. — 5. Leitet man 2 Maafs Chlorcyangas über erhitztes Antimon, so erhält man Chlorantimon und 1 Maafs Cyangas. GAY-LUSSAC, SERULLAS. — 6. Kalium, im Gase erhitzt, entzündet sich schwach, absorbirt so viel Maafse Chlorcyangas, als es mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt haben würde, und verwandelt sich in eine schmutziggelbe Masse, wohl aus Chlorkalium und Cyankalium bestehend, da ihre

Lösung, mit Salpetersäure neutralisirt, mit Silberlösung einen weifsen Niederschlag, und mit Eisensalzen Berlinerblau gibt. GAY-LUSSAC.

Verbindungen. — Mit *Wasser.* a. Das Chlorcyan nimmt Krystallwasser auf, und bleibt dann bei einer höheren Temperatur fest, als im reinen Zustande. SERULLAS. Dagegen bildet nach SERULLAS's (*J. Chim. méd.* 7, 129) neuer Angabe wenig Wasser mit Chlorcyan ein tropfbares Hydrat (IV, 506). — b. Das Chlorcyan löst sich sehr leicht in Wasser. 1 Maafs Wasser verschluckt bei 20° und gewöhnlichem Druck 25 Maafs Gas. Die Lösung hält sich beim Aufbewahren und entwickelt beim Kochen das unveränderte Gas. SERULLAS. Es fällt nicht die Silberlösung. GAY-LUSSAC.

1 Maafs *Weingeist* absorbirt bei 20° äufserst schnell 100 Maafs Chlorcyangas, und 1 Maafs *Aether* 50 Maafs. SERULLAS.

Chlorcyan-Ammoniak. $2NH^3,C^2NCl$. — Bei welchen Verhältnissen auch das Chlorcyangas mit dem Ammoniakgase zusammentritt, so vereinigt sich 1 Maafs Chlorcyangas mit ein klein wenig mehr als 2 Maafs Ammoniakgas, und bildet weifse, geruchlose, Lackmus röthende Krystallkörner. — Dieselben schmelzen beim Erhitzen, entwickeln unter schwachem Knistern Ammoniak, dann Salmiak, und lassen Mellon. $3(2NH^3,C^2NCl) = 2NH^3 + 3NH^4Cl + C^6N^4$. — Nach seiner Zusammensetzung liefse sich annehmen, dass es sich in Wasser zu salzsaurem und cyansaurem Ammoniak auflösen würde; dieses erfolgt aber nicht, denn die Lösung in kaltem oder kochendem Wasser zeigt nicht die Reactionen des cyansauren Ammoniaks und auch nicht die des Harnstoffs, und sie lässt beim Abdampfen eine weifse Krystallmasse, welche, wie die ursprüngliche Verbindung, beim Erhitzen Mellon lässt. — Vitriolöl löst die Verbindung rasch unter Entwicklung von salzsaurem Gas, frei von kohlensaurem, und Salpetersäure langsam unter Entwicklung von Kohlensäure, Salzsäure, wenig Chlor und Untersalpetersäure. — Kali scheidet Ammoniak aus. — Gasförmige oder wässrige Salzsäure wirkt nicht ein. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 236; 70, 251).

Zweifelhafte Verbindungen.

Cyan-Phosphor.

a. Durch stärkeren Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtetes Cyan löst in einigen Tagen Phosphor auf, vielleicht durch Bildung von Cyanphosphor. KEMP.

b. Bei behutsamem Erhitzen von 5 Gran Phosphor mit 20 Gran Cyanquecksilber im verschlossenen Ende einer Glasröhre, deren anderes Ende mit einer kleinen Vorlage versehen ist, sublimirt sich, wenn nicht, wie es öfters geschieht, eine gefährliche Explosion erfolgt, ein weifser Körper von sehr stechendem Geruch nach Phosphor und Cyan, an der Luft gröfstentheils verdunstend, im feuchten, nicht im trocknen Zustande Lackmus stark röthend, und in Wasser völlig zu Phosphorsäure und Blausäure löslich. — Dieser Körper lässt sich mit einer unbestimmten Menge von Phosphor übersättigen, und bildet damit ein gelbweifses Pulver. Dieses entzündet sich an der Luft mit glänzender grünweifser Flamme, mit einer Art von Verpuffung und mit dem Geruch nach Phosphor und Blausäure. — Es löst sich in Wasser unter Aufkochen und Ausscheidung von fein vertheiltem Phosphor zu Phosphorsäure nebst Spuren von Blausäure. Es vereinigt sich mit Kalium ohne besondere Erscheinung,

und löst sich dann in Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas zu phosphorsaurem und blausaurem Kali. CENEDELLA (*J. Pharm.* 21, 683; auch *Ann. Pharm.* 18, 70.)

Cyan-Stickstoff?

Fügt man zu Chlorstickstoff, der sich unter einer sehr dünnen Schicht Wasser befindet, tropfenweise mäfsig concentrirtes wässriges Cyankalium, so verliert er seine gelbe Farbe und entwickelt unter leisem Knistern rasch Gasblasen, welche bald das Gefäfs mit dickem weifsen Nebel füllen. Ein Stück Phosphor den aufsteigenden Blasen oder dem Nebel genähert, bringt sie zu einer feurigen Explosion, die das Gefäfs zersprengt. Sucht man das entwickelte Gas mittelst einer Gasentwicklungsröhre zu sammeln, so erhält man blofs Stickgas, wegen der zersetzenden Wirkung des Wassers; daher erhält man auch blofs Blasen von Stickgas, und keine weifse Nebel, wenn die Cyankaliumlösung zu verdünnt ist; zu concentrirte jedoch oder vollends Stücke von Cyankalium, zum Chlorstickstoff gefügt, bewirken Verpuffung. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* 69, 76). — Die Verpuffung des Cyanstickstoffs ist die allerfurchtbarste. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 19, 5). — BERZELIUS (*Lehrb.*) vermuthet, die Explosion rühre von unzersetzt gebliebenem Chlorstickstoff her.

Cyanoform. C^2HCy^3?

Essigsaurer Kalk, mit gleich viel Berlinerblau oder Cyanquecksilber behutsam destillirt, liefert weder Aceton, noch Essigsäure, noch Blausäure, sondern blofs ein neutrales, aus Cyanoform und Wasser bestehendes Destillat, woraus man durch Rectification über Chlorcalcium das reine Cyanoform erhält. — Dieses ist eine farblose, ziemlich flüchtige, nach Blausäure und Tabaksrauch riechende neutrale, am Kerzenlichte nicht entflammbare, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit. BONNET (*Institut.* 1837. No. 196, 47; auch *J. pr. Chem.* 10, 207). — Dass diese Verbindung Cyanoform sei, ist nur eine Vermuthung von BONNET; eine solche Verbindung sollte entflammbar sein. Sie verdient daher genauere Prüfung.

Verbindungen, 4 At. Kohlenstoff haltend.

Klume - Reihe.

A. Stammreihe.

Stammkern. Klume. C^4H^2.

EDM. DAVY. *Records of gen. Sc.* Nov. 1836; auch *Ann. Pharm.* 23, 144; auch *J. Pharm.* 23, 143.

Das Wort *Klume* ist aus Buchstaben des Kaliums gebildet, weil der Stammkern aus einer Kaliumverbindung erhalten wird. In einem Atom desselben kann man 4 At C annehmen, zu einem Quadrat zusammengefügt, in dessen Mitte sich oben und unten 1 At. H befindet.

Die schwarze Masse, welche bei der Bereitung des Kaliums aus geglühtem Weinstein und Kohle häufig neben dem Kalium übergeht

(II, 8), und welche Kohlenstoffkalium zu sein scheint, entwickelt unter Wasser ein eigenthümliches brennbares Gas, das Klumegas.

				Maafs	Dichte
4 C	24	92,31	C-Dampf	4	1,6640
2 H	2	7,69	H-Gas	2	0,1386
C^4H^2	26	100,00	Klumegas	2	1,8026
				1	0,9013

Das Gas ist sehr entzündlich und brennt an der Luft mit so glänzender Flamme, wie ölerzeugendes Gas. 2 Maafs desselben, in der Röhre mit überschüssigem Sauerstoffgas gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet, verzehren 5 Maafs Sauerstoffgas, und erzeugen unter heftiger Verpuffung, neben Wasser, 4 M. kohlensaures Gas. Die 4 M. Kohlenstoffdampf in den 2 M. Klumegas bilden mit 4 M. Sauerstoffgas 4 M. kohlensaures; und die 2 M. Wasserstoffgas bilden mit 1 M. Sauerstoffgas Wasser. — Beim Mengen mit Chlorgas entflammt sich das Klumegas von selbst, auch im Dunkeln, unter Explosion, rother Flamme und Absatz von Kohle.

Das Wasser absorbirt sein gleiches Volum dieses Gases, welches beim Erhitzen sich unverändert wieder entwickelt. E. Davy.

Maleinsäure. C^4H^2,O^4.

Lassaigne. *Ann. Chim. Phys.* 11, 93; auch N. Tr. 4, 2, 231.
Pelouze. *Ann. Chim. Phys.* 56, 72; auch *Pogg.* 36, 53; auch *Ann. Pharm.* 11, 263; auch *J. pr. Chem.* 3, 26.
Liebig. *Ann. Pharm.* 11, 276.
Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 62, 208; auch *Ann. Pharm.* 19, 145.
Braconnot. *Ann. Chim. Phys.* 39, 10; auch *N. Tr.* 18, 2, 243.
Ph. Büchner. *Ann. Pharm.* 49, 57.

Brenzliche Aepfelsäure. Brenzäpfelsäure, brenzliche Vogelbeersäure, Equisetsäure, Acide maleique, Ac. pyromalique, Ac. pyrosorbique, Ac. equisetique. — Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 6, 337; auch *Schw.* 24, 162) und Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 8, 149; auch *N. Tr.* 3, 1, 144) erhielten bei der trocknen Destillation der Aepfelsäure zuerst ein saures wässriges Destillat, hierauf ein nadelförmiges Sublimat. Lassaigne zeigte 1819, dass das Destillat eine besondere Säure (die Brenzäpfelsäure oder, nach Pelouze, Maleinsäure) enthalte, und dass die Nadeln aus einer andern Säure (der Fumarsäure) bestehen. Beide wurden von Pelouze genauer untersucht. Braconnot entdeckte 1828 im *Equisetum fluviatile* die Equisetsäure, von welcher Regnault nachwies, dass sie mit der Maleinsäure übereinkomme.

Vorkommen. Im *Equisetum fluviatile* und *limosum*, an Bittererde, Kali und Kalk gebunden.

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Aepfelsäure (IV, 74) bei 200° Pelouze.

Darstellung. 1. Aus Equisetum. — a. Man dampft den frischausgepressten und filtrirten Saft des *Equisetum fluvialile* zu Syrup ein, kocht diesen mit Weingeist aus, löst das darin nicht Lösliche in Wasser, und fällt aus der wässrigen Lösung die vorhandene Phosphorsäure durch essigsauren Baryt, hierauf nach dem Filtriren die Maleinsäure durch Bleiessig. Letzterer Niederschlag, durch eine angemessene Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, liefert ein saures Filtrat, welches, bis zu einem Syrup abgedampft, völlig krystallisirt. Beim Auflösen der Krystallmasse in Weingeist bleibt schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk zurück, und das Filtrat

liefert beim Abdampfen und Erkälten Krystalle, welche noch etwas Phosphorsäure und bräunliche Materie halten. Daher fällt man ihre wässrige Lösung durch salpetersaures Bleioxyd, filtrirt vom geringen bräunlichen Niederschlag ab, fällt dann durch Bleiessig, zersetzt den gewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag durch einen Strom von Hydrothion, filtrirt vom Schwefelblei, welches den braunen Farbstoff zurückhält, ab, und verdampft zum Krystallisiren. BRACONNOT. — b. Man zerhackt die Stängel von blühendem *Equisetum limosum*, zerstöfst mit Wasser, presst aus, erhitzt den Saft zum Kochen, filtrirt ihn vom geronnenen Pflanzeneiweifs ab, neutralisirt das schwach saure klare Filtrat mit kohlensaurem Natron, fällt durch essigsauren Baryt die Phosphorsäure und Schwefelsäure, versetzt das Filtrat mit etwas überschüssigem Bleizucker, zersetzt den starken gelblichen Niederschlag von maleinsaurem Bleioxyd nach dem Waschen und Vertheilen in Wasser durch Hydrothion, entfärbt das saure Filtrat durch Digestion mit Thierkohle, erhitzt das Filtrat mit kohlensaurem Kalk, versetzt es dann mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch neben kohlensaurem Kalk der Rest der Phosphorsäure gefällt wird, fällt das, maleinsaures Ammoniak haltende Filtrat durch Bleizucker, zersetzt den Niederschlag wieder durch Hydrothion, dampft das farblose Filtrat zum Krystallisiren ab, löst die Krystallmasse in Aether, welcher, unter Zurücklassung von saurer equisetsaurer Bittererde, die Säure schnell löst, dampft das ätherische Filtrat zur Trockne ab, löst den Rest in wenig Wasser und lässt diese Lösung im Vacuum zum Krystallisiren verdunsten. REGNAULT.

2. *Durch trockne Destillation der Aepfelsäure.* Man destillirt Aepfelsäure in einer geräumigen Retorte bei einer schnell auf 200° steigenden Hitze. Die Säure befindet sich in der zuerst übergegangenen wässrigen Flüssigkeit, und krystallisirt beim Abdampfen und Erkälten derselben. LASSAIGNE, PELOUZE. Destillirt man unter 200°, so entsteht vorzugsweise Fumarsäure. Die Maleinsäure schiefst aus dem Destillate erst an, wenn es Syrupdicke erlangt hat. PELOUZE.

Eigenschaften. Farblose lange Säulen, LASSAIGNE; rhomboidische Säulen, PELOUZE; schiefe rhombische Säulen mit Oktaederflächen, BÜCHNER; strahlig vereinigte Nadeln, BRACONNOT, REGNAULT. Effloreseirt stark beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässrigen Lösung. BÜCHNER. Schmilzt bei 47,5°, und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen perlglänzenden Masse; sublimirt sich bei stärkerem Erhitzen in langen zarten Nadeln. LASSAIGNE. Schmilzt bei 130°, kocht bei 160° und verflüchtigt sich gröfstentheils unverändert. PELOUZE. — Schmeckt sehr sauer, dann ekelerregend, PELOUZE, REGNAULT; schmeckt sehr sauer, dann kratzend, zusammenziehend und metallisch, BÜCHNER. Röthet stark Lackmus. Luftbeständig.

	Krystallisirt		PELOUZE	LIEBIG	REGNAULT
4 C	24	41,38	41,31	41,44	41,34
2 H	2	3,45	3,50	3,50	4,04
4 O	32	55,17	55,19	55,06	54,62
$C^4H^2O^4$	58	100,00	100,00	100,00	100,00

BÜCHNER betrachtet die Maleinsäure als 2-basisch = $C^8H^4O^8$ = $2HO,C^8H^2O^6$, wofür allerdings die Neigung dieser Säure, zweifachsaure Salze zu bilden, spricht.

Zersetzungen. Beim Erhitzen geht die Maleinsäure, ohne Kohle zu lassen, theils unverändert über, theils verwandelt sie sich ohne Wasserverlust in die damit polymere Fumarsäure, $C^8H^4O^8$, theils unter Wasserverlust in das Fumaranhydrid, $C^8H^2O^6$. $2C^4H^2O^4 = C^8H^4O^8$; und $2C^4H^2O^4 = 2HO + C^8H^2O^6$. PELOUZE nimmt dieses Anhydrid als C^4HO^3. — Bei raschem Erhitzen auf 160° in einer Retorte, deren Hals stark geneigt ist, so dass die verdichteten Dämpfe nicht wieder zurückfliefsen, geht die Maleinsäure gröfstentheils unverändert über, und es bleiben nur wenige Krystalle von Fumarsäure in der Retorte. Hält man die Maleinsäure längere Zeit nur etwas über ihrem Schmelzpunct, so erstarrt sie allmälig zu krystallisirter Fumarsäure, die dann die Hitze von 200° ohne Schmelzung aushält; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen der Maleinsäure in einer offenen oder zugeschmolzenen langen engen Glasröhre, in welcher die sich verdichtenden Dämpfe immer wieder zurückfliefsen. Das Fumaranhydrid entsteht, wenn man die Maleinsäure wiederholt destillirt, unter jedesmaliger Beseitigung des zuerst übergehenden wässrigen Destillats. PELOUZE. [Es scheint hierbei anfangs Fumarsäure zu entstehen, und diese erst in das Anhydrid überzugehen.]

Verbindungen. Die Maleinsäure löst sich in ungefähr 1 Th. kaltem *Wasser*, PELOUZE; in 2 Th. von 10°, LASSAIGNE. Die Lösung an der Luft verdunstend, gibt starke krystallische Efflorescenzen, PELOUZE, und bedeckt sich beim Abdampfen in der Wärme mit Krystallrinden. BRACONNOT.

Die *maleinsauren Salze, Maleates*, lösen sich alle in Wasser mit Ausnahme des neutralen Blei-, Kupfer- und Silber-Salzes, daher einfach maleinsaure Alkalien die Salze dieser Metalle fällen. Die doppelt maleinsauren Salze des Ammoniaks, Kalis und Natrons sind schwieriger in Wasser löslich, als die einfachsauren; bei den übrigen Basen, welche zweifachsaure Salze zu bilden vermögen, verhält es sich umgekehrt.

Maleinsaures Ammoniak. a. *Einfach.* Die mit Ammoniak übersättigte wässrige Säure, unter einer Glocke über Kalk verdunstend, lässt eine krystallische Gallerte. Aus der concentrirten wässrigen Lösung fällt absoluter Weingeist das Salz als ein weifses Krystallpulver, durch wiederholtes Waschen mit Weingeist und Pressen zwischen Papier trocken zu erhalten, aber an der Luft schnell klebrig werdend und zerfliefsend. BÜCHNER.

b. *Zweifach.* Man neutralisirt eine gewisse Menge der wässrigen Säure genau mit Ammoniak, fügt dann eine gleiche Menge der Säure hinzu, und verdampft bei gelinder Wärme zum Krystallisiren. Luftbeständige, Lackmus röthende Krystallblättchen, die bei 100° nichts verlieren, und deren Lösung beim Kochen kein Ammoniak entwickelt. Sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. BÜCHNER.

Auch PELOUZE und BRACONNOT (dieser mit der Säure des *Equisetums*) erhielten ein krystallisirbares Ammoniaksalz; ob ein neutrales oder saures, ist nicht angegeben; REGNAULT erhielt aber aus der Säure des *Equisetums* beim Uebersättigen mit Ammoniak und Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl blofs einen schwachsauren Syrup, ohne Krystalle.

	Krystallisirt		Büchner	Oder:			Büchner
8 C	48	36,09	36,36	NH^3	17	12,78	12,70
N	14	10,53	10,46	$2C^4H^2O^4$	116	87,22	
7 H	7	5,26	5,16				
8 O	64	48,12	48,02				
$NH^3,2C^4H^2O^4$	133	100,00	100,00		133	100,00	

Maleinsaures Kali. — a. *Einfach.* Wässriges kohlensaures Kali, in der Wärme mit der Säure neutralisirt, und bis zum Syrup verdunstet, liefert einige weiche strahlige Krystalle; aus der concentrirten wässrigen Lösung fällt absoluter Weingeist ein weifses zusammengebackenes Krystallpulver, welches bei öfterem Waschen mit absolutem Weingeist durch Wasserverlust körnig wird. Es zieht schnell Feuchtigkeit an, und löst sich sehr leicht in Wasser. Büchner. Das Salz krystallisirt farrenkrautartig und ist etwas zerfliefslich, Lassaigne; es krystallisirt leicht und ist in Wasser sehr löslich, Pelouze; das mit der Säure des *Equisetums* erhaltene Salz ist zerfliefslich, nicht krystallisirbar und nicht in Weingeist löslich, Braconnot.

	Bei 100° getrocknet		Büchner	Oder:			Büchner
4 C	24	24,95		KO	47,2	49,06	48,84
H	1	1,04		C^4HO^3	49	50,94	
K	39,2	40,75	40,56				
4 O	32	33,26					
C^4HKO^4	96,2	100,00			96,2	100,00	

b. *Saures.* Lässt sich wie das saure Ammoniaksalz, mittelst kohlensauren Kalis darstellen. Schiefst aus einem Gemisch der concentrirten Lösung des neutralen Salzes mit freier Maleinsäure erst nach einiger Zeit an. Kleine, Lackmus röthende Krystalle, welche bei 100° kein Wasser verlieren. Leicht in Wasser löslich, nicht in Weingeist, der auch keine Säure entzieht. Büchner.

	Krystallisirt		Büchner
KO	47,2	28,92	28,85
$2\ C^4H^2O^4$	116	71,08	
$C^4HKO^4,C^4H^2O^4+Aq$	163,2	100,00	

Ein *maleinsaures Kali-Ammoniak* oder *Natron-Ammoniak* scheint, wenigstens in fester Gestalt, nicht zu existiren. Büchner.

Maleinsaures Natron. — a. *Einfach.* Die mit kohlensaurem Natron in der Wärme neutralisirte Maleinsäure, abgedampft und erkältet, erstarrt allmälig zu einer trüben Gallerte, aus kleinen Nadeln bestehend. Fällt man die concentrirte Lösung durch absoluten Weingeist, und stellt den Niederschlag längere Zeit mit absolutem Weingeist hin, welcher das Wasser entzieht, so bleibt eine, zwischen Papier zu trocknende, weifse, krystallisch körnige, leicht pulverisirbare Masse, welche aus der Luft kein Wasser anzieht. Büchner. — Nach Pelouze ist das Salz leicht krystallisirbar und leicht in Wasser löslich. Nach Braconnot ist das mit der Säure des *Equisetums* erhaltene Salz zerfliefslich, nicht krystallisirbar und nicht in Weingeist löslich.

	Bei 100° getrocknet		Büchner
NaO	31,2	38,90	37,01
C^4HO^3	49	61,10	
C^4HNaO^4	80,2	100,00	

Büchner zieht die Formel vor: $2NaO,C^8H^2O^6 + Aq$, welche seiner Analyse genauer entspricht.

b. *Zweifach.* — 1. Eine gewisse Menge Maleinsäure, warm mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann noch mit einer der vorigen gleichen Menge Säure gemischt, liefert bei langsamem Verdunsten rhombische Säulen. — 2. Aus der gesättigten Lösung des einfachsauren Salzes fällt concentrirte Maleinsäure oder Essigsäure einen krystallischen Niederschlag des zweifachsauren Salzes, welcher bei gröfserer Verdünnung erst nach einiger Zeit, und deutlicher krystallisirt erscheint. — Die Krystalle röthen stark Lackmus, lösen sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser, nicht in Weingeist, welcher das Salz aus der wässrigen Lösung fällt. — Die Krystalle verlieren bei 100° ihre 28,32 Proc. (6 At.) Krystallwasser. Büchner.

	Bei 100° getrocknet		Büchner
8 C	48	34,73	35,16
3 H	3	2,17	2,29
Na	23,2	16,79	16,67
8 O	64	46,31	45,88
$C^4HNaO^4,C^4H^2O^4$	138,2	100,00	100,00

Maleinsaures Natron-Kali? — Durch Neutralisiren des in Wasser gelösten zweifach maleinsauren Natrons mit kohlensaurem Kali, Abdampfen und Erkälten des Syrups erhält man wenige kleine Krystalle, in einer gallertartigen Mutterlauge schwimmend. Beim Fällen der concentrirten wässrigen Lösung mit absolutem Weingeist, und Hinstellen des Krystallbrei's mit absolutem Weingeist erhält man endlich ein weifses, leicht zerfliefsliches Krystallpulver, welches bei 100° 9,13 Proc. (2 At.) Wasser verliert, und nun 25,55 Proc. Kali und 17,64 Proc. Natron hält. Büchner. [Der Niederschlag könnte auch ein blofses Gemenge von einfachmaleinsaurem Kali und einfachmaleinsaurem Natron sein.]

Maleinsaurer Baryt. — a. *Einfach.* 1. Maleinsäure gibt mit Barytwasser einen weifsen pulvrigen Niederschlag, der bei Zusatz von etwas kaltem Wasser verschwindet, und nach einiger Zeit in glänzenden Schuppen wieder erscheint. Lassaigne. Der Niederschlag verwandelt sich auch ohne Wasserzusatz in die Krystallschuppen. Pelouze. Fügt man zur wässrigen concentrirten Säure gesättigtes Barytwasser, so löst sich der Niederschlag anfangs wieder in der überschüssigen Säure; selbst bei der Neutralisation ist der Niederschlag gering, aber nach einigen Minuten gesteht Alles zu einer zitternden gallertartigen Masse, dem Alaunerdehydrat ähnlich, welche sich auspressen lässt, und zu kleinen Krystallblättchen austrocknet. Diese erhält man noch deutlicher beim Abdampfen einer wässrigen Lösung. Regnault. — 2. Man trägt in die kochende wässrige Säure so lange kohlensauren Baryt, als Aufbrausen erfolgt, filtrirt heifs und lässt krystallisiren. Büchner. — 3. Die concentrirte Säure fällt aus essigsaurem Baryt weifses krystallisch körniges neutrales Salz. Ein Theil desselben bleibt in der frei gewordenen Essigsäure gelöst, und fällt bei Zusatz von Ammoniak nieder; dieser Theil ist auch krystallisch körnig und hat dieselbe Zusammensetzung. Büchner. — Das Salz krystallisirt beim Erkalten der kochenden wässrigen Lösung in kleinen glänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln, und bei ihrem Abdampfen unter ihrem Siedpuncte bedeckt es sie mit einer Krystallrinde. Büchner. Die lufttrocknen Krystalle verlieren bei 100° 5,62 Proc. (1 At.) Wasser, Büchner, und bei 150° 7,3 Proc. Wasser, Reg-

NAULT. — Sie lösen sich wenig in kaltem (nach REGNAULT schon in 9 Th. Wasser von 20°), ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in wässriger Maleinsäure oder Essigsäure, BÜCHNER; auch in überschüssigem Barytwasser, PELOUZE.

Bei 150° getrocknet			REGN.	Bei 100° getr.			BÜCHNER	Krystallisirt		
BaO	76,6	60,99	59,95	BaO	76,6	56,91	57,22	BaO	76,6	53,34
C^4HO^3	49	39,01		C^4HO^3	49	36,40		C^4HO^3	49	34,12
				Aq	9	6,69		2 Aq	18	12,54
C^4HBaO^4	125,6	100,00		+Aq	134,6	100,00		+2Aq	143,6	100,00

Nach LASSAIGNE hält das Salz 64,93 Proc. Baryt.

b. *Zweifach.* — 1. Man sättigt die wässrige Säure mit dem Salz a. — 2. Man sättigt eine gewisse Menge der wässrigen Säure kochend mit kohlensaurem Baryt, und fügt zum heifsen Filtrat noch eine der vorigen gleiche Menge Säure. — Die so erhaltene Lösung liefert erst nach ziemlich starkem Einengen undeutliche Krystalle, welche Lackmus röthen, bei 100° 19,67 Proc. (5 At.) Krystallwasser verlieren, und sich in Wasser, nicht in Weingeist lösen. BÜCHNER.

Bei 100° getrocknet			BÜCHNER
BaO	76,6	41,72	41,36
2 C^4HO^3	98	53,38	
HO	9	4,90	
$C^4HBaO^4,C^4H^2O^4$	183,6	100,00	

Maleinsaurer Strontian. — a. *Einfach.* — Die wässrige Säure, kochend mit kohlensaurem Strontian gesättigt und filtrirt, liefert bei stärkerem Abdampfen und Erkälten feine seidenglänzende Nadeln. Dieselben erscheinen oft nicht bei längerem Hinstellen der concentrirten Flüssigkeit, dann aber beim Umrühren derselben fast augenblicklich. BÜCHNER.

Bei 100° getrocknet			BÜCHNER	Krystallisirt			BÜCHNER
SrO	52	47,27	46,60	SrO	52	35,62	
$C^4H^2O^4$	58	52,73		$C^4H^2O^4$	58	39,72	
				4 Aq	36	24,66	24,72
C^4HSrO^4,Aq	110	100,00		+ 5 Aq	146	100,00	

b. *Zweifach.* — Wird wie das Barytsalz dargestellt, und krystallisirt sehr leicht in sehr kleinen wasserhellen, stark Lackmus röthenden, rectangulären Säulen, die bei 100° 31,4 Proc. (8 At.) Wasser verlieren, und sich in Wasser, nicht in Weingeist lösen. BÜCHNER.

Bei 100° getrocknet			BÜCHNER	Krystallisirt			BÜCHNER
SrO	52	32,70	32,28	SrO	52	22,51	
C^4HO^3	49	30,82		C^4HO^3	49	21,21	
$C^4H^2O^4$	58	36,48		$C^4H^2O^4$	58	25,11	
				8 Aq	72	31,17	31,40
$C^4HSrO^4,C^4H^2O^4$	159	100,00		+8Aq	231	100,00	

Maleinsaurer Kalk. — a. *Einfach.* — Die Säure fällt nicht das Kalkwasser, LASSAIGNE; ein wässriges Gemisch von maleinsaurem Kali und Chlorcalcium bleibt klar, setzt aber in einigen Tagen Nadeln ab, schwierig in Wasser löslich, PELOUZE. Durch Sättigen der kochenden Säure mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen des Filtrats bei gelinder Wärme erhält man zu Salzrinden vereinigte kleine Nadeln, welche bei 100° kein Wasser verlieren, und sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen. BÜCHNER.

	Krystallisirt, bei 100° getr.		BÜCHNER
CaO	28	32,56	32,81
$C^4H^2O^4$	58	67,44	
C^4HCaO^4,Aq	86	100,00	

b. *Zweifach.* — Man löst das Salz a in eben so viel wässriger Maleinsäure auf, wie es enthält, und engt die Lösung ziemlich stark ein. Luftbeständige, Lackmus röthende, lange rhombische Säulen; bei 100° 24,1 Proc. (5 At.) Wasser verlierend, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. Aus der Lösung fällt Oxalsäure den Kalk. BÜCHNER.

	Bei 100° getrocknet		BÜCHNER		Krystallisirt		BÜCHNER
CaO	28	20,74	20,88				
C^4HO^3	49	36,30			135	75	
$C^4H^2O^4$	58	42,96					
				5 Aq	45	25	24,1
$C^4HCaO^4,C^4H^2O^4$	135	100,00		+5Aq	180	100	

Maleinsaure Bittererde. — a. *Einfach.* — Die mit überschüssiger kohlensaurer Bittererde gekochte wässrige Säure, filtrirt und auf wenig abgedampft, setzt nur einige Flocken ab; völlig abgedampft, lässt sie eine aufgeblähte schwammige Masse, schon in sehr wenig Wasser leicht löslich. Durch Fällen der concentrirten Lösung mit absolutem Weingeist und wiederholtes Uebergiefsen des klebrigen Niederschlags damit erhält man das Salz als ein weifses, voluminoses, nicht hygroskopisches Krystallpulver, welches bei 100° 27,26 Proc. Wasser verliert, und sich sehr leicht in Wasser, und auch in wässrigem Weingeist löst. BÜCHNER.

	Bei 100° getrocknet		BÜCHNER
MgO	20	25,64	26,24
$C^4H^2O^4$	58	74,36	
C^4HMgO^4,HO	78	100,00	

b. *Zweifach.* — Durch Erkälten der Lösung von 1 At. Salz a und 1 At. Maleinsäure in heifsem Wasser erhält man kleine wasserhelle rhombische Krystalle, welche Lackmus stark röthen, zwischen den Zähnen knirschen, dem Bittersalz ähnlich schmecken, und sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen. Sie verlieren bei 100° 34,95 Proc. (7 At.) Wasser, so dass $MgO,C^8H^2O^6$ bleibt. BÜCHNER. [Sollten etwa bei dieser Hitze 2 At. des Salzes in 2 At. einfachsaures Salz und 1 At. Fumaranhydrid, $C^8H^2O^6$, zerfallen? $2(C^4HMgO^4,C^4H^2O^4) = 2C^4HMgO^4 + C^8H^2O^6 + 2HO$.]

	Bei 100° getr.		BÜCHNER		Krystallisirt		BÜCHNER
MgO	20	16,95	17,33	MgO	20	11,05	11,37
$C^8H^2O^6$	98	83,05		$C^8H^2O^6$	98	54,14	
				7 Aq	63	34,81	34,95
	118	100,00		$C^4HMgO^4,C^4H^2O^4+6Aq$	181	100,00	

Maleinsaures Zinkoxyd. — Die wässrige Säure, mit überschüssigem kohlensauren Zinkoxyd gekocht, filtrirt und gelinde abgedampft, setzt das Salz in leichten gallertartigen Flocken ab, die beim Stehen ganz krystallisch werden; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich das Salz in Krystallrinden ab. Die Krystalle verlieren nichts bei 100°, sind völlig neutral, und lösen sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. BÜCHNER.

	Krystallisirt		Büchner
ZnO	40	37,38	37,42
C^4HO^3	49	45,80	
2 Aq	18	16,82	
$C^4HZnO^4 + 2Aq$	107	100,00	

Die equisetsauren Salze fällen das Einfachchlor*zinn*. Braconnot.

Maleinsaures Bleioxyd. — 1. Die freie Maleinsäure fällt den Bleizucker, Lassaigne, aber nicht das salpetersaure Bleioxyd, Braconnot; bei verdünnter Lösung verwandelt sich der weifse Niederschlag in einigen Minuten in glänzende glimmerartige Blättchen, bei concentrirter und überschüssigem Bleizucker gesteht das Gemisch zu einer zitternden Masse, welche sich langsam, schneller bei Wasserzusatz, in die Krystallblättchen verwandelt, welche nur schwierig ihre 16,5 Proc. (3 At.) Wasser verlieren. Pelouze. — 2. Aus salpetersaurem Bleioxyd fällt maleinsaures Kali weifse Flocken; diese verwandeln sich bald in eine durchscheinende kleisterartige Masse, hierauf beim Auswaschen auf dem Filter, unter beträchtlicher Abnahme des Volums, in kleine perlglänzende Nadeln. Lassaigne. — Das Salz löst sich in Salpetersäure, nicht in Essigsäure. Braconnot.

Bei 100° getrocknet			Pelouze	Krystallisirt			Pelouze
PbO	112	69,56	69,05	PbO	112	59,58	
4 C	24	14,91	15,20	C^4HO^3	49	26,06	
H	1	0,62	0,70	3 Aq	27	14,36	16,5
3 O	24	14,91	15,05				
C^4HPbO^4	161	100,00	100,00	+3 Aq	188	100,00	

Maleinsaures Eisenoxyd. — Weder die freie Säure, noch das Kalisalz fällt das essigsaure Eisenoxyd; die kochende Säure löst sehr wenig Oxydhydrat, und die bräunliche Lösung gibt beim Verdampfen einen braunrothen schmierigen Rückstand. Büchner.

Maleinsaures Nickeloxydul. — Durch Kochen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Nickeloxydul, und Abdampfen des dunkelgrünen, schwachsauer reagirenden Filtrats erhält man eine schleimige Flüssigkeit, und zuletzt kleine apfelgrüne Krystalle und Krystallrinden, nicht in Weingeist, aber leicht in Wasser löslich. Büchner.

	Bei 100° getrocknet		Büchner
NiO	37,5	39,27	39,06
$C^4H^2O^4$	58	60,73	
C^4HNiO^4+Aq	95,5	100,00	

Maleinsaures Kupferoxyd. — 1. Ein verdünntes equisetsaures Alkali fällt salpetersaures Kupferoxyd in glänzenden blaugrünen Krystallkörnern, aber ein concentrirtes in Flocken. Braconnot. — 2. Beim Kochen von kohlensaurem Kupferoxyd mit der wässrigen Säure zeigt sich nur wenig Salz im Filtrat gelöst, welches beim Abdampfen anschiefst; befreit man den Rückstand auf dem Filter vom noch beigemengten kohlensauren Kupferoxyd durch verdünnte Essigsäure, welche nur wenig maleinsaures Kupferoxyd löst, so bleibt dieses in Krystallen zurück, die mit kaltem Wasser zu waschen sind. — 3. Bei gelindem Abdampfen von concentrirtem essigsauren Kupferoxyd mit der angemessenen Menge von Maleinsäure schiefst unter Verflüchtigung der Essigsäure maleinsaures Kupferoxyd an, mit

kaltem Wasser zu waschen. — Die hellblauen Krystalle sind selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich, leicht in wässrigem Ammoniak. Büchner.

	Bei 100°		Büchner
CuO	40	40,82	40,59
$C^4H^2O^4$	58	59,18	
C^4HCuO^4+Aq	98	100,00	

Maleinsaures Kupferoxyd mit Ammoniak. — Die dunkelblaue Lösung des maleinsauren Kupferoxyds in Ammoniak lässt sich selbst nahe beim Siedpuncte ohne Verlust von Ammoniak verdampfen, und Weingeist schlägt aus der concentrirten Lösung die Verbindung als ein neutrales lasurblaues Krystallpulver nieder, welches mit Kali Ammoniak entwickelt, und sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist löst. Büchner.

	Krystallisirt		Büchner
4 C	24	19,35	19,70
N	14	11,29	
6 H	6	4,84	4,98
CuO	40	32,26	31,96
5 O	40	32,26	
NH^4O,C^4HCuO^4+Aq	124	100,00	

Maleinsaures Quecksilberoxydul. — Die Säure fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul weifse Flocken. Lassaigne, Braconnot.

Maleinsaures Silberoxyd — a. *Einfach.* Die Säure fällt nicht das salpetersaure Silberoxyd, aber maleinsaures Ammoniak oder Kali gibt damit einen weifsen Niederschlag. Lassaigne, Braconnot. — Der mit maleinsaurem Alkali erhaltene weifse Niederschlag verwandelt sich in 1 bis 2 Stunden in ziemlich grofse wasserhelle demantglänzende Krystalle; nach dem Trocknen verpufft er schwach bei gelindem Erwärmen. Liebig. — Der mit equisetsaurem Ammoniak erhaltene weifse Niederschlag ist käsig, dem Chlorsilber ähnlich. Nach dem Trocknen an der Luft ist er wasserfrei, und verliert bei 120° nichts an Gewicht. Zwischen 148 und 150° zersetzt er sich mit schwacher Verpuffung, unter Entwicklung von kohlensaurem Gas, Sublimation gelblicher Tropfen und kleiner, sehr saurer, den Bleizucker fällender Krystalle und Zurücklassung von Kohlensilber in Gestalt einer dunkelgrauen metallglänzenden Masse. Regnault.

	Bei 100° getrocknet		Regnault
AgO	116	70,30	69,39
4 C	24	14,54	14,50
H	1	0,61	0,80
3 O	24	14,55	15,31
C^4HAgO^4	165	100,00	100,00

b. *Zweifach.* Wässrige Maleinsäure, mit salpetersaurem Silberoxyd mäfsig verdunstet, liefert feine weifse glänzende Nadeln. Liebig (*Chim. org.* 2, 119).

	Bei 100° getrocknet		Büchner
AgO	116	52,02	51,77
$C^8H^3O^7$	107	47,98	
$C^4HAgO^4,C^4H^2O^4$	223	100,00	

Mit den *Alkaloiden* erzeugt die Maleinsäure leicht in Wasser lösliche Salze. Pelouze.

Die Maleinsäure löst sich leicht in starkem *Weingeist* und in *Aether*. LASSAIGNE, PELOUZE, REGNAULT.

B. Nebenreihe.

Nebenkern C^4Cl^2.

Halbchlorkohlenstoff.

JULIN und PHILLIPS u. FARADAY. *Phil. Transact.* 1821; auch *Ann. Phil.* 17, 216; Ausz. *Ann. Chim. Phys.* 18, 269.

Khumek. — Von JULIN 1821 entdeckt, von PHILLIPS u. FARADAY genauer untersucht.

Bildung und *Darstellung*. 1. JULIN bereitete Salpetersäure durch Destillation von rohem Salpeter mit gebranntem Eisenvitriol in gusseisernen Retorten, mit einem Woulfe'schen Apparat verbunden. So oft Er hierbei einen besondern Eisenvitriol anwendete, aus dem Grubenwasser des Fahluner Bergwerks erhalten, welcher wenig Schwefelkies beigemengt enthält, so setzten sich in der ersten Verbindungsröhre der Woulfe'schen Flaschen Schwefel und in der zweiten wenige Gran des Halbchlorkohlenstoffs ab, mit Schwefel und salz- und schwefel-saurem Ammoniak gemengt, wovon sie durch Auskochen mit Kalilauge, Waschen, Trocknen und Sublimiren befreit wurden. Das Gusseisen lieferte wohl den Kohlenstoff und der rohe Salpeter das Chlor.

2. Die Verbindung sublimirt sich auch in feinen seidenglänzenden Nadeln bei wiederholtem Durchleiten von Chloroform, C^2HCl^3, oder von Einfachchlorkohlenstoff, C^4Cl^4, durch ein stark glühendes, mit Porcellanstücken gefülltes Porcellanrohr; glüht dieses zu heftig, so erhält man sie nicht, sondern es setzt sich Kohle ab. Man löst diese Nadeln in Aether, dampft das Filtrat ab und sublimirt den Rückstand. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 70, 104; auch *Ann. Pharm.* 30, 350; auch *J. pr. Chem.* 17, 229; — *Ann. Chim. Phys.* 71, 381 u. 386). vgl. (IV, 277 u. 284).

Eigenschaften. Weifse zarte Nadeln, JULIN; wie es scheint, 4seitig, PHILLIPS u. FARADAY; seidenglänzend, REGNAULT. Schmilzt, kocht und sublimirt sich zwischen 175 und 200°, lässt sich jedoch schon bei 120°, ohne Schmelzung, in langen Nadeln sublimiren. JULIN. Riecht eigenthümlich, etwas nach Wallrath; geschmacklos. JULIN. In der Kälte fast geruchlos. REGNAULT.

			PHILL. u. FARAD.	REGNAULT
4 C	24	25,32	24,15	
2 Cl	70,8	74,68	72,50	73,89
C^4Cl^2	94,8	100,00	96,65	

Zersetzungen. 1. Der Halbchlorkohlenstoff, in Dampfform durch eine rothglühende, mit Bergkrystallstücken gefüllte Porcellanröhre geleitet, zerfällt in sich absetzende Kohle und in übergehendes Chlorgas. PHILLIPS u. FARADAY. — 2. Er verbrennt am Kerzenlicht mit grünblauer Flamme und schwachem Geruch nach Chlor, und verlischt bei der Entfernung vom Lichte. JULIN. Der über Quecksilber mit Sauerstoffgas gemengte Dampf verbrennt, durch den elektrischen

Funken entzündet, zu Chlorquecksilber und zu kohlensaurem Gas, dessen Volum dem des verzehrten Sauerstoffgases gleich kommt; bei zu wenig Sauerstoffgas erfolgt Ausdehnung durch Bildung von Kohlenoxydgas. PHILLIPS u. FARADAY, — 3. 3 Grau engl., mit Kupferoxyd geglüht, geben Chlorkupfer, metallisches Kupfer und 5,7 Würfelzoll engl. kohlensaures Gas. PHILLIPS u. FARADAY. — 4. Der Dampf von 1 Th. Chlorkohlenstoff, durch, in einer Glasröhre erhitzten Kalk geleitet, bringt ihn zum Glühen, und bildet, unter Absatz von Kohle, Chlorcalcium, welches 2,95 Th. Chlorsilber liefert. PHILLIPS u. FARADAY. [Auch kohlensaurer Kalk möchte entstehen: $C^4Cl^2 + 3CaO = 2CaCl + CaO,CO^2 + 3C$.] — 5. Erhitztes Kalium verbrennt im Dampfe mit lebhafter Flamme zu Chlorkalium, wobei die Kohle abgesetzt wird. Auch Phosphor, Eisen und Zinn scheiden aus dem Dampfe in der Glühhitze Kohle ab, das Chlor aufnehmend. JULIN. — Wird durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure und durch kochendes wässriges Kali weder zersetzt, noch gelöst. Verändert sich nicht im Chlorgas, auch nicht in der Hitze oder im Sonnenlichte. JULIN. Seine Lösung in Weingeist oder Aether fällt nicht die Silberlösung. PHILLIPS u. FARADAY.

Verbindungen. Unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. JULIN. Löst sich leicht in kochendem *Weingeist* von 0,816 spec. Gew. und scheidet sich daraus beim Erkalten gröfstentheils ab. JULIN. — Löst sich in *Aether.* PHILLIPS u. FARADAY. — Löst sich in heifsem *Terpenthinöl,* daraus beim Erkalten gröfstentheils in Nadeln anschiefsend. JULIN.

Vine- oder Aethen-Reihe.

A. Stammreihe.

Stammkern. Vine oder Aethen. C^4H^4.

Wegen der Art, wie im Vine-Atom die 4 Kohlenstoff- und die 4 Wasserstoff-Atome zusammengefügt sein mögen, s. (IV, 29).

DEIMAN, PÄTS VAN TROOSTWYK, BONDT u. LAUWERENBURGH. *Crell Ann.* 1795, 2, 195, 310 u. 430; Ausz. *Gilb.* 2, 201; Ausz. *Ann. Chim.* 21, 48.
BERTHOLLET. *Mém. de l'Institut* 4, 269; auch *Scher. J.* 10, 575.
TH. THOMSON. Gas von der trocknen Destillation des Torfes. *Nicholson J.* 1807; auch *Gilb.* 34, 417. — Steinkohlengas. *Proceedings of the Glasgow Phil. Soc.* 1, 165.
TH. SAUSSURE. *Ann. Chim.* 78, 57; auch *Gilb.* 42, 349.
W. HENRY. Gas, durch trockne Destillation erhalten. *Nicholson J.* 1805; auch *Gilb.* 22, 58. — Verhalten des ölerzeugenden Gases gegen Elektricität. *Phil. Transact.* 1808 u. 1809; Ausz. *Gilb.* 36, 298. — Gas, durch trockne Destillation erhalten. *Phil. Transact.* 1821, 136; auch *N. Tr.* 6, 2, 225. — Verbrennung durch Platin. *Ann. Phil.* 18, 71. — Steinkohlengas. *Ann. Phil.* 25, 428.
BRANDE. Steinkohlengas. *Phil. Transact.* 1820, 11; Ausz. *N. Tr.* 6, 2, 218.
J. DAVY. *Ed. J. of Sc.* 6, 43.
FARADAY. Verdichtung des Vine-Gases. *N. Bibl. univ.* 59, 144.
MARCHAND. Verhalten gegen glühende Metalle. *J. pr. Chem.* 26, 478.

Aetherin, Elayl, Ethène, Etherine; in Gasgestalt: *Vinegas, Aethengas, ölbildendes Gas, ölerzeugendes Gas, Elaylgas, Gas oléfiant, Gas hydrogène deutocarboné.* — Von DEIMAN, PÄTS VAN TROOSTWYK, BONDT u. LAUWERENBURGH 1795 entdeckt.

Bildung. 1. Beim Erhitzen des Weingeists oder Aethers mit Vitriolöl, DEIMAN etc. und des Weingeists mit verglaster Boraxsäure, EBELMEN. — 2. Bei der trocknen Destillation sauerstoffarmer fixer organischer Stoffe, wie der Fette, Harze, Steinkohlen u. s. w., so wie beim Durchleiten des Weingeist- oder Aether-Dampfs durch eine glühende Röhre, die mit Stücken von Irdenzeug gefüllt ist, entwickelt sich ein brennbares Gas, welches einem grofsen Theil nach aus Vinegas besteht. Das durch trockne Destillation des Kautschuks erhaltene Gas ist reines Vinegas. HIMLY. Das Steinkohlengas, durch trockne Destillation der Steinkohle dargestellt, hält höchstens 10 bis 20 Maafs-Procente Vinegas, aber das zuletzt kommende gar keines. s. *Steinkohle*. Das aus Weingeist oder Aether besteht ungefähr zur Hälfte aus Vinegas, wenn glühendes Irdenzeug auf den Dampf wirkte, aber keines, wenn der Dampf durch eine leere glühende Glasröhre geleitet wurde. DEIMAN etc.

Darstellung. 1. *Aus Weingeist und Vitriolöl.* — *a.* Man erhitzt 1 Th. Weingeist von ungefähr 0,80 bis 0,83 spec. Gew. mit 3 bis 4 Th. Vitriolöl in einem mit einem Gasentbindungsrohr verbundenen Kolben. DEIMAN etc. Die Masse bläht sich stark auf und steigt leicht über. Man erhitze daher zuerst im Kolben 16 Th. Vitriolöl mit nur 1 Th. Weingeist, bis das Gemisch schwarz zu werden beginnt, und giefse dann durch eine mit Trichter und Kugel versehene S-Röhre den übrigen Weingeist in kleinen Antheilen nach und nach hinzu. So erfolgt die Gasentwicklung gleichmäfsig, ohne alles Aufblähen. MAGNUS (*Pogg.* 47, 524).

Reinigung. Das erhaltene Gas pflegt zu enthalten: Weingeistdampf, Aetherdampf, schweflige Säure, Kohlenoxyd, J. DAVY, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 168) u. A., und Kohlensäure. Das Kohlenoxydgas beträgt wenigstens 10 Proc., niemals erhält man das Vinegas aus Weingeist und Vitriolöl reiner. J. DAVY. — Das erste Drittel des aus einer gegebenen Menge Weingeist entwickelten Gases hält zwar etwas Kohlensäure, ist aber völlig frei von Kohlenoxyd; das mittlere Drittel hält, neben mehr Kohlensäure, zugleich gegen 4 Proc. Kohlenoxyd; und die Menge von Kohlensäure steigt dann so rasch, dass das letzte Fünftel kaum noch Vinegas hält, sondern fast blofs aus Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefliger Säure besteht. A. VOGEL, Sohn (*J. pr. Chem.* 25, 300). — Das Vinegas hält von Anfang der Entwicklung an ein Gas beigemengt, welches Sumpfgas, oder ein Gemenge desselben mit Kohlenoxydgas zu sein scheint; denn beim Schütteln mit Terpenthinöl, welches das Vinegas zu $2\frac{1}{2}$ Maafs absorbirt, bleibt immer ein unabsorbirter Gasrückstand. Untersucht man 6 Proben des sich entwickelnden Gases, vom Anfang bis zum Ende des Processes in 6 gleichen Zeitabständen gesammelt, und entfernt daraus die schweflige und die Kohlensäure durch Kalkmilch, so beträgt der durch Terpenthinöl unabsorbirbare Gasrückstand 10,5, — 10,0, — 10,1, — 13,1, — 28,3 und 61,8 Proc. FARADAY. — Der Weingeistdampf und Aetherdampf wird durch mehrtägiges Hinstellen über Wasser, oder, nach LIEBIG (*Ann. Pharm.* 14, 150), am besten durch Vitriolöl entzogen; die schweflige und Kohlen-Säure durch concentrirtes Kali oder Kalkmilch. Entweder schüttelt man das Gas mit diesen Flüssigkeiten, oder bringt diese in einzelne Woulfe'sche Flaschen oder in Liebig'sche Kugelapparate, und lässt das sich entwickelnde Gas langsam erst durch Vitriolöl, dann durch Kalilauge, dann wieder durch Vitriolöl streichen. — Um Vinegas zu erhalten, welches frei von Kohlenoxyd ist, hat man nach A. VOGEL das erste Drittel des sich entwickelnden Gases für sich aufzufangen. Aber nach FARADAY würden auch dann noch 10 Proc. Sumpfgas beigemengt bleiben. Will man ganz reines Vinegas erhalten, so sättige man Aether oder Weingeist mit Vinegas, und füge hierzu das 8-oder 9fache Volum Wasser; hierdurch wird

ungefähr die Hälfte des absorbirten Gases in kleinen Blasen, schneller beim Erwärmen, entwickelt. FARADAY.

b. Man leitet den Dampf von 80procentigem Weingeist, welcher in einem Kolben siedet, mittelst einer Schenkelröhre in einen zweiten Kolben, in welchem ein Gemisch von 10 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser bis zu seinem, 160 bis 165° betragenden, Siedpuncte fortwährend erhitzt wird, und fängt mittelst einer in diesem zweiten Kolben zugleich befestigten Gasentwicklungsröhre das Vinegas auf, welches fortwährend in Gesellschaft von Wasserdampf und kleinen Mengen von Weingeist- und Aether-Dampf übergeht. MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 12; auch *Lehrb.* Aufl. 4, 1, 1, 195).

2. *Aus Weingeist und Boraxsäure.* Man erhitzt 1 Th. absoluten Weingeist mit 3 bis 4 Th. feingepulverter Boraxsäure in einem Kolben, welcher mit einem sehr weiten Gasentwicklungsrohr versehen ist. Ein enges Rohr verstopft sich leicht durch Boraxsäurehydrat, welches sehr cohärent und aus senkrecht stehenden Fasern gebildet ist. Dem Vinegas ist der Dampf des Borax-Vinesters beigemengt, welcher durch Schütteln mit Wasser entzogen wird. EBELMEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 136; auch *J. pr. Chem.* 37, 353).

3. *Aus Kautschuk.* Man leitet die bei der trocknen Destillation des Kautschuks entwickelte elastische Flüssigkeit durch 3 erkältete Vorlagen, dann durch eine Vitriolöl enthaltende Flasche, welche noch Brenzöl zurückhält, und fängt das unverdichtet gebliebene Gas auf. Dieses besteht anfangs aus Kohlensäure, dann aus Kohlensäure und Kohlenoxyd, dann aus reinem Vinegas. HIMLY (*Dissert. de Cautschino.* Gott. 1835, 44). [Dieses Gas könnte noch Kautschendampf halten.]

Eigenschaften. 1. *In tropfbarer Gestalt.* Comprimirt man das Gas mittelst einer Pumpe in ein mit dem Gemenge von Aether und fester Kohlensäure im Vacuum auf — 110° abgekühltes Verdichtungsgefäfs, so erhält man eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei — 110° noch nicht gefriert. FARADAY.

Die Spannungen, in Atmosphären ausgedrückt, von 2 Proben dieser Flüssigkeit sind unter *a* und *b* angegeben; da aber in derselben auch etwas von dem flüchtigeren Sumpfgas (IV, 521) verdichtet sein, und die Spannung vergröfsern muss, so wurde bei einer andern Probe *c* das Gefäfs ein wenig geöffnet, um den gröfseren Theil dieses flüchtigeren Gases sich entwickeln zu lassen, und hierauf erst die Spannung untersucht; aber diese rückständige Flüssigkeit hält immer noch von dem fremden Gase, denn wenn man sie sich wieder in Gas verwandeln lässt und mit Terpenthinöl behandelt, welches das Vinegas verschluckt, so bleiben noch 11 Proc. unabsorbirt, daher ist anzunehmen, dass auch die Probe *c* eine gröfsere Spannung besitzt, als reines Vine. FARADAY.

	Probe *a*	Probe *b*		Probe *c*		
	Atm.	Atm.		Atm.		Atm.
— 73,4°	9,30	4,60	— 76,1°	4,60	— 45°	11,10
— 67,8	10,26	5,68	— 73,4	4,82	— 42,8	12,23
— 62,2	11,33	6,92	— 70,6	5,11	— 40	13,46
— 56,7	12,52	8,32	— 67,8	5,44	— 37,2	14,79
— 51,1	13,86	9,88	— 65	5,84	— 34,5	16,22
— 45,6	15,36	11,72	— 62,2	6,32	— 31,7	17,75
— 40	17,05	13,94	— 59,4	6,89	— 28,9	19,38
— 34,5	18,93	16,56	— 56,7	7,55	— 26,1	21,11
— 28,9	21,23	19,58	— 53,9	8,30	— 23,3	22,94
— 23,3	23,89		— 51,1	9,14	— 19,3	24,87
— 17,8	27,18		— 48,3	10,07	— 17,8	26,90
— 12,2	34,70					
— 6,7	36,80					
— 1,1	42,50					

2. *In Gasgestalt.* Farblos. Spec. Gew. 0,909, DEIMAN etc.; 0,967, W. HENRY; 0,9709, TH. THOMSON; 0,9784, SAUSSURE. Lichtbrechende Kraft (I, 90). Riecht erstickend und unangenehm; wirkt, rein eingeathmet, tödtlich. Sehr brennbar, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend.

			SAUSSURE		Maafs	Dichte
4 C	24	85,71	85	C-Dampf	4	1,6640
4 H	4	14,29	15	H-Gas	4	0,2772
C^4H^4	28	100,00	100	Vine-Gas	2	1,9412
					1	0,9706

Zersetzungen. 1. Bei fortgesetztem Hindurchschlagen elektrischer Funken zerfällt das Vinegas in Kohle und Wasserstoffgas von doppeltem Volum. DALTON, W. HENRY. — 3 Maafs Vinegas, durch welche ungefähr 600 elektrische Funken geschlagen werden, dehnen sich, ohne Absatz von Kohle [?] zu 5 Maafs eines Gases aus, aus welchem Chlorgas kein Oel mehr verdichtet. DEIMAN etc. — Die Glühhitze wirkt der Elektricität ähnlich, doch bildet sie zum Theil auch Sumpfgas und ein brenzliches Oel oder einen Brenzcampher. Sind Metalle gegenwärtig, so werden sie häufig in Kohlenstoffmetalle verwandelt. Vinegas durch eine glühende Glasröhre geleitet, liefert unter Absatz von Kohle und einem brenzlich riechenden Oel ein Gas, welches nicht mehr durch Chlor verdichtet wird. DEIMAN etc. Hält die glühende Porcellanröhre, durch welche das Gas streicht, einen spiralförmigen Eisendrath, so erhält man brenzliches Oel und rufsige Kohle, und das mit Kohlenstoff durchdrungene Eisen ist mit eisenfreiem Graphit bedeckt. SEFSTRÖM (*Pogg.* 16, 169). — Ist die stark glühende Porcellanröhre mit Porcellanstücken gefüllt, so zersetzt sich das Vinegas unter Absatz von Kohle in Sumpfgas, dem noch wenig Vinegas beigemengt ist. Das Ganze hält auf 6 Th. Kohlenstoff 1,63 Th. Wasserstoff. MARCHAND. — Ist die Röhre mit Kupferdrath gefüllt und weifsglühend [wobei der Kupferdrath schmelzen muss], so erhält man ein mit matter blauer Flamme brennendes Gas, welches auf 6 Th. Kohlenstoff 1,92 Th. Wasserstoff hält, und von welchem Chlor im Dunkeln nur wenig verdichtet, also fast reines Sumpfgas; aber bei noch stärkerem Weifsglühen setzt dieses noch seine 2 At. Kohlenstoff ab, und verwandelt sich in fast reines Wasserstoffgas, auf 6 Th. Kohlenstoff 370 Th. Wasserstoff haltend. — Bei schwachem Glühen des Kupferdraths im Vinegas nimmt er blofs um 0,008 Proc. zu, zeigt sich mit einer sehr dünnen schwärzlichen Schicht bedeckt, nach deren Abreiben er roth ist, und sehr leicht zerbrechlich, zu feinem Pulver zerreiblich und von körnigem Bruch erscheint. Kupferpulver, durch Reduction von Kupferoxyd erhalten, verwandelt sich zum Theil in spröde Körner, und bedeckt sich mit einer schwarzen Rufsschicht, in welche 4 bis 12 Proc. Kupfer gedrungen sind. MARCHAND. — Auch Nickeldrath wird bei dieser Behandlung spröde, aber, wie es scheint, für den Magnetismus empfänglicher, und Nickelpulver bedeckt sich mit einer Rufsdecke, deren oberste Schicht 2 bis 4 Proc. Nickel hält. — Auch Platindrath bedeckt sich mit der schwarzen Schicht von Kohlenstoffplatin, und zeigt sich nach Entfernung derselben zerfressen, und bei stärkerem Glühen schwillt die Kohlenplatinschicht auf das 30fache zu einer lockern schwarzen Masse an, welche 11,5 Proc. Platin hält. MARCHAND. — Leitet man ein Gemenge von 10 Maafs Vinegas, 20 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas durch eine dunkel glühende Porcellanröhre, so setzt sich blofs im Anfange des Versuchs an den kälteren Theil der Röhre eine kleine Menge von leichten, glänzenden, schmelzbaren, in Weingeist löslichen, und daraus durch Wasser fällbaren Krystallen an. BÉRARD (*Ann. Chim. Phys.* 5, 297). [Etwa Naphthalin?]

2. Das mit Luft oder Sauerstoffgas gemengte Vinegas lässt sich durch flammende Körper, durch den elektrischen Funken und nach H. DAVY auch durch eine glühende Kohle oder ein rothglühendes

Eisen entzünden; aber fein vertheiltes Platin bewirkt die Entzündung gewöhnlich erst bei höherer Temperatur. LIEBIG's *Platinmohr* bewirkt bei Mittelwärme eine langsame Verbrennung, bei welcher Kohlensäure erzeugt wird; bei 100° erfolgt die Verbrennung schneller. W. CH. HENRY (*Pogg.* 39, 394). — Der Platinmohr verwandelt mit Sauerstoffgas gemengtes Vinegas in Essigsäure. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 14). — Die *Platinpapierasche* (I, 504) wirkt erst bei 100° auf das mit Sauerstoffgas gemengte Vinegas, kommt ins Glühen, und bewirkt zuweilen auch Entflammung. DELARIVE u. MARCET (*Ann. Chim. Phys.* 39, 328). — Der *Platinschwamm* verwandelt das Gasgemenge erst bei 300° in Kohlensäure und Wasser. DULONG u. THÉNARD. Diese langsame Verbrennung fängt bei 250° an, und wird bei 271°, wiewohl langsam, vollständig bewirkt. W. HENRY. Auch bei Gegenwart von Kalilauge wirkt Platinschwamm bei Mittelwärme nicht ein, oder gibt nur nach längerer Zeit Spuren von Kohlensäure; aber bei 249° bewirkt er rasche, doch ruhige Verbrennung. W. CH. HENRY. — Die durch den elektrischen Strom präparirte *Platinplatte* (I, 501, unten) wirkt bei Mittelwärme selbst in mehreren Tagen nicht auf das Gemenge ein, FARADAY (*Pogg.* 33, 149); auch nicht bei Gegenwart von Kali. W. CH. HENRY. — Weder der *Iridschwamm*, noch der *Iridmohr* entzünden bei Mittelwärme das Gasgemenge. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 465).

In einem Gemenge von 1 Maafs Vinegas und 1 M. Knallluft (2 M. H-Gas auf 1 M. O-Gas) verdichtet eine Platinkugel fast blofs die Knallluft, und bildet nur sehr wenig Kohlensäure; diese beträgt mehr bei einem gröfseren Verhältniss der Knallluft. W. HENRY. — Ist das Vinegas mit Kohlenoxydgas und einer zur Verbrennung beider Gase hinreichenden Menge von Sauerstoffgas gemengt, so bewirkt der Platinschwamm bei 177° blofs die langsame Verbrennung des Kohlenoxyds, während das Vinegas übrig bleibt. W. HENRY. — In einem Gemenge von Vinegas, Sumpfgas und Sauerstoffgas bewirkt auf 265° erhitzter Platinschwamm blofs die langsame Verbrennung des Vinegases, nicht die des Sumpfgases. W. HENRY. — Bringt man eine Platinkugel in ein Gemenge von Vinegas, Sumpfgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, so verbrennen zuerst das Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas, dann, wenn sich die Kugel erhitzt, auch das Vinegas, und zuletzt, wenn sie glühend wird, auch das Sumpfgas. W. HENRY (*Ann. Phil.* 25, 426).

An der Luft verbrennt das Vinegas mit einer dicken weifsen, sehr stark leuchtenden Flamme. DEIMAN etc. — Mit wenigstens dem 3fachen Volum Sauerstoffgas gemengt, verbrennt das Vinegas, in der Verpuffungsröhre durch den elektrischen Funken entzündet, mit hellem Blitze und mit einer Heftigkeit, wodurch äufserst starke Röhren zersprengt werden können. Die Zersprengung erfolgt viel weniger leicht über Quecksilber, als über Wasser, weil die unter dem Gasgemenge stehende Quecksilbersäule dasselbe vor dem Verpuffen stärker ausdehnt. — Bei hinreichendem Sauerstoffgas verzehren 2 M. Vinegas 6 M. Sauerstoffgas, und bilden, aufser Wasser, 4 M. kohlensaures Gas. SAUSSURE. Die 4 M. C-Dampf in 2 M. Vinegas bilden mit 4 M. O-Gas 4 M. CO^2-Gas; die 4 M. H-Gas bilden mit 2 M. O-Gas Wasser. — Ein Gemenge von 2 Maafs Vinegas und nur 2 M. Sauerstoffgas, durch den elektrischen Funken entzündet, verbrennt mit schwacher Explosion, und liefert beinah 8 Maafs eines Gemenges, welches halb aus Kohlenoxydgas und halb aus Wasserstoffgas besteht; doch ist auch ein wenig Kohlensäure und Wasser gebildet. DALTON. Die 4 M. C-Dampf bilden mit 2 M. O-Gas 4 M. CO-Gas; die 4 M. H-Gas bleiben übrig. — 2 Maafs Vinegas geben bei der Verpuffung mit 1,6 Maafs Sauerstoffgas 64 Maafs eines nicht durch Kalkwasser absorbirbaren Gasgemenges; bisweilen setzt sich bei diesem und ähnlichen Verhältnissen ein wenig Kohle ab; von Kohlensäure bildet sich nichts, oder nur eine Spur. Ein Gemenge von 2 M. Vinegas und 1 M. Sauerstoffgas ist durch den elektrischen Funken nicht mehr entzündbar.

J. Davy. — Ein Gemenge von 2 M. Vinegas, 2 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas durch eine bis zum Erweichen glühende Glasröhre geleitet, zeigt eine langsame Verbrennung, durch welche blofs 1/6 M. Sauerstoffgas in Kohlensäure verwandelt wird; hält das Gemenge statt des Wasserstoffgases Kohlenoxydgas, so erfolgt Explosion. W. Henry.

3. Ein so eben bereitetes Gemenge von 2 Maafs Vinegas und 4 M. Chlorgas, durch einen flammenden Körper entzündet, setzt, während eine dunkle rothe Flamme durch das Gemenge hindurchgeht und sich Salzsäure erzeugt, den Kohlenstoff in Gestalt von Rufs ab. Deiman etc. — Die 4 Maafs H-Gas bilden mit 4 M. Chlorgas unter Feuerentwicklung 8 M. salzsaures Gas, und der Kohlenstoff wird ausgeschieden; dem Geruch nach zu urtheilen, verwandelt sich hierbei ein kleiner Theil des Kohlenstoffs in Anderthalbchlorkohlenstoff, C^4Cl^6. — Das Gemenge lässt sich auch durch Eintauchen von falschem Blattgold entflammen, weil sich dieses im Chlor entzündet. Böttger. — Einmal, als über Chlorgas Vinegas [welches aber nicht gereinigt war und daher wohl Aetherdampf enthielt] geschichtet wurde, trat von freien Stücken Entzündung mit hellem Blitz, schwachem Knall und Absatz von viel Kohle ein. Silliman (*Sill. amer. J.* 10, 365; auch *Pogg.* 7, 534). — 4. Schwefel, im Vinegas bis zum Verdampfen erhitzt, schlägt den Kohlenstoff nieder, und bildet Hydrothiongas, Deiman etc.; das Volum desselben beträgt das Doppelte vom zersetzten Vinegas. H. Davy, J. Davy. — Bei überschüssigem Schwefel und hinreichend langem Erhitzen, wobei sich auch etwas Schwefelkohlenstoff bildet, ist die Zersetzung vollständig, so dass nach der Absorption des Hydrothiongases durch Wasser blofs das dem Vinegas beigemengt gewesene Kohlenoxydgas übrig bleibt. J. Davy.

5. Erhitzt man Vinegas in einer Retorte mit chlorsaurem Kali, Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, so entsteht, bei ersterem unter Entflammung, bei den Oxyden ohne diese und langsam, kohlensaures Gas vom doppelten Volum des zersetzten Vinegases, und Wasser. J. Davy. — 6. Das Gemenge von 2 Maafs Vinegas und 12 Maafs Stickoxydgas lässt sich nicht durch den einfachen elektrischen Funken, aber durch den Schlag einer Leidener Flasche verpuffen, und liefert dann, aufser Wasser. 4 Maafs kohlensaures und 6 Maafs Stickgas. W. Henry. — 7. Das Vinegas wird durch unterchlorigsaures Gas ohne Feuerentwicklung in Wasser und Chlorkohlenstoff [wohl C^4Cl^6?] zersetzt; mit der wässrigen Säure entwickelt es langsam Chlor und bildet ein Oel, wohl $C^4H^4Cl^2$. Balard. — 8. Mit dem Dampfe des Vitriolöls durch eine glühende Röhre geleitet, erzeugt es Wasser, schweflige Säure, Hydrothion, Kohlensäure und Kohle. Brault u. Poggiale (*J. Pharm.* 21, 139). Von wasserfreier Schwefelsäure wird das Gas reichlich unter Wärmeentwicklung absorbirt, wodurch Wasser, schweflige Säure und Kohle gebildet werden. Aimé (*J. Pharm.* 21, 86).

9. Das Vinegas, durch die Chlorchromsäure, $CrClO^2$, geleitet, macht sie unter sehr starker Wärmeentwicklung und unter Entwicklung des Dampfes vom Oel des ölbildenden Gases, C^4H^4,Cl^2, zuerst undurchsichtig und breiartig, dann fest und pulverig; bei Luftzutritt entflammt sich hierbei häufig das Vinegas, und die hierbei glühend werdende Masse verwandelt sich dann unter Ausstofsung eines dicken Dampfes in grünes Chromoxyd; erfolgt keine Entzündung, so bleibt eine dunkelbraune feste Masse, die vielleicht $CrCl^2$ ist. Diese Masse zerfliefst an der Luft zu einer grünbraunen Flüssigkeit, aus welcher Ammo-

niak ein grünbraunes Oxyd fällt, während chromsaures Ammoniak gelöst bleibt. Wöhler (*Pogg.* 13, 298). [Für sämmtliches Chrom reicht das Chlor zur Bildung von $CrCl^2$ nicht hin; sollte nicht zugleich Chromoxyd entstehen?] — 10. *Chloriod* absorbirt das Vinegas unter Bildung einer angenehm riechenden und schmeckenden farblosen Flüssigkeit, welche bei 0° zu Krystallblättchen erstarrt, und welche durch mehr Vinegas in eine schon bei Mittelwärme feste Krystallmasse übergeht. — Mit *Halbchlorschwefel* bildet das Vinegas eine übelriechende zähe Flüssigkeit, weniger flüchtig als Wasser und schwierig verbrennbar. Despretz (*Ann. Chim. Phys.* 21, 438). Ob diese Verbindungen erst in Folge einer Zersetzung entstehen, oder nicht, bleibt zu erforschen.

Verbindungen. 1 Maafs *Wasser* verschluckt $^1/_8$ Maafs, Dalton, Faraday, $^{10}/_{64}$ Maafs, Saussure, Vinegas.

Das Vinegas ist fähig, sich mit 2 At. *Chlor*, *Brom* oder *Iod* zu vereinigen.

Es verdichtet sich mit wasserfreier *Schwefelsäure* unter starker Wärmeentwicklung entweder zu $C^4H^4,2SO^3$, Regnault, oder zu $C^4H^4,4SO^3$, Magnus. — Auch von Vitriolöl wird es nach den meisten Autoren reichlich verschluckt. Nach Liebig (*Ann. Pharm.* 9, 8) dagegen nimmt 1 Maafs Vitriolöl von *reinem* Vinegas blofs 1,4 Maafs auf. Nach Brault u. Poggiale (*J. Pharm.* 21, 138) entsteht bei der Sättigung des mit Eis umgebenen Vitriolöls eine lose Verbindung von grüngelber Farbe, welche das absorbirte Vinegas bei Zusatz von Wasser oder wässrigen Alkalien sogleich entwickelt. Aber nach Hennel (*Pogg.* 14, 282) u. A. bildet sich hierbei Weinschwefelsäure, und da diese beim Erhitzen, je nachdem sie mit weniger oder mehr Wasser gemischt ist, Aether oder Weingeist entwickelt, so ist hiermit ein Mittel gegeben, das Vine in die übrigen Verbindungen der Vinereihe überzuführen. Das Weitere s. bei Weinschwefelsäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck absorbirt 1 Maafs Weingeist oder Aether 2 Maafs, Terpenthinöl $2^1/_2$ M. und Olivenöl 1 M. Vinegas. Faraday.

Vinäther. $C^4H^5O = C^4H^4,HO$.

Scheele. Dessen *Opusc.* 2, 132.
Hermbstädt. Dessen *chem. Vers. u. Beob.* 1, 45 u. 116.
Schrader. *A. Tr.* 3, 2, 133.
Lowitz. *Crell Ann.* 1796, 1, 429.
V. Rose. *Scher. J.* 4, 253.
Laudet, Dabit, Fourcroy u. Vauquelin, Cadet, Proust und Fourcroy. *Scher. J.* 6, 439.
Th. Saussure. *J. Phys.* 64, 306; auch *N. Gehl.* 4, 48; auch *Gilb.* 29, 118. — Ferner: *Ann. Chim.* 89, 273; auch *A. Tr.* 25, 2, 384.
P. F. G. Boullay. Phosphoräther. *J. Phys.* 80, 199 u. 208; auch *Ann. Chim.* 62, 192; auch *N. Gehl.* 4, 44; auch *Gilb.* 44, 270. — Phosphoräther. *Bull. Pharm.* 3, 149. — Arsenäther. *Ann. Chim.* 78, 284; auch *Schw.* 3, 394; auch *Gilb.* 44, 270. — Schwefeläther. *J. Pharm.* 1, 97.
Dalton. *Ann. Phil.* 15, 117; auch *Schw.* 28, 363.
Desfosses. *Ann. Chim. Phys.* 16, 72; auch *N. Tr.* 6, 1, 164.
J. Dumas u. Polydor Boullay. *J. Pharm.* 14, 1; auch *Ann. Chim. Phys.* 36, 294; auch *Pogg.* 12, 93.
Liebig. Constitution des Aethers. *Pogg.* 31, 320; auch *Ann. Pharm.* 9, 1. — *Ann. Pharm.* 30, 138.

MALAGUTI. Zersetzung durch Chlor. *Ann. Chim. Phys.* 70, 338; auch *Ann. Pharm.* 32, 15; auch *J. pr. Chem.* 18, 29. — *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 5; Ausz. *Ann. Pharm.* 56, 286; Ausz. *J. pr. Chem.* 32, 44.
REGNAULT. Zersetzung durch Chlor. *Ann. Chim. Phys.* 71, 392; auch *Ann. Pharm.* 33, 27; auch *J. pr. Chem.* 19, 268.

Aether, Aethyloxyd, erstes Aetherinhydrat, Oxyde d'Éthyle, Hydrate d'Éthérine, [Lanarine]; und, je nach der Bereitung: *Schwefeläther, Schwefelnaphtha, Vitriolnaphtha, Aether sulphuricus, Naphtha Vitrioli, Éther sulfurique, — Phosphoräther, Éther phosphorique, — Arsenikäther, Éther arsenique, — Fluorboronäther, Éther fluoborique, — Chlorzinkäther* u. s. w.

VAL. CORDUS gab 1540 zuerst die Darstellung des Aethers, seines *Oleum Vitrioli dulce*, an; FROBENIUS, der ihn zuerst Aether nannte, machte auf denselben 1730 von Neuem aufmerksam; V. ROSE zeigte, dass der Schwefeläther keinen Schwefel hält. FOURCROY's Vermuthung, der Aether sei Weingeist, dem Wasserstoff und Sauerstoff entzogen sei, wurde durch die Analysen von SAUSSURE und von DUMAS u. BOULLAY bestätigt. BOULLAY entdeckte die Darstellung des Aethers durch Phosphor- und Arsen-Säure; DESFOSSES die durch Fluorboron; MASSON die durch Chlorzink; KUHLMANN die durch Zweifachchlorzinn und andere Chlormetalle.

Bildung. Beim Erhitzen mit grofser Affinität gegen das Wasser begabter Materien, wie der Schwefel-, Phosphor- und Arsen-Säure, des Fluorborons, Fluorsiliciums, und des Chlor-Zinks, -Eisens, -Zinns und -Antimons auf den Weingeist.

Darstellung. 1. *Durch Schwefelsäure.* Man destillirt ein Gemisch von Weingeist, von ungefähr 0,83 spec. Gew., und Vitriolöl, im Verhältniss von 1 : 1 bis von 5 : 9, bei gut abgekühlter Vorlage, und lässt durch den Tubulus der Retorte mittelst einer in das Gemisch tauchenden Röhre fortwährend frischen Weingeist hinzufliefsen, so dass es sein ursprüngliches Volum ziemlich genau behält. Bei gleichen Theilen geht viel unzersetzter Weingeist über, daher ist das Verhältniss von 3 Weingeist auf 5 Vitriolöl, oder von 2 : 3, oder höchstens von 5 : 9 angemessener; bei noch mehr Vitriolöl würde sich Vinegas u. s. w. erzeugen. — Sonst destillirte man ein Gemisch von gleichviel Weingeist und Vitriolöl in einer 3mal so viel fassenden Retorte so lange, bis sich schweflige Säure entwickelte, fügte zum Rückstand $^3/_4$ des zuerst angewendeten Weingeistes, und destillirte von Neuem, bis zum Erscheinen des schwefligsauren Gases, fügte noch einige Mal kleinere Mengen von Weingeist zum Rückstande, und verfuhr wie zuvor, bis der Rückstand den Weingeist nicht mehr in Aether zu verwandeln vermochte. So erhielt GÖTTLING (*Taschenb.* 1781, 182) von 1 Th. Vitriolöl bereits 6 Th. Aether. — Es ist aber angemessener, ohne Unterbrechung der Destillation den zersetzten Weingeist gleichmäfsig zu ersetzen, wie dieses zuerst von BOULLAY (*J. Pharm.* 1, 107) und GEIGER (*Repert.* 7, 122; 11, 58) ausgeführt wurde. — So kann 1 Th. Vitriolöl 50 Th. Aether erzeugen, doch geht der Aether zuletzt mit viel Weinöl verunreinigt über. DOMINÉ (*N. J. Pharm.* 7, 159). Auch geht zuletzt viel unzersetzter Weingeist über. — BOULLAY mischt 10 Th. Weingeist mit 10 Th. Vitriolöl, und lässt, wenn 2 Theile übergegangen sind, durch einen verschliefsbaren Trichter im Tubulus der Retorte während der Destillation allmälig 10 Th. Weingeist tropfenweise hinzu, bis 15 Th. überdestillirt sind, welche ihm 8 Th. Aether liefern. — GEIGER mischt 2 Th. Weingeist mit 3 Th. Vitriolöl, steckt in den Tubulus der Retorte den längeren zugespitzten Schenkel eines Hebers, dessen anderes Ende in ein Gefäfs voll Weingeist taucht, so dass der Weingeist während des Kochens fortwährend in einem feinen Strome zufliefst. Hier lässt sich durch wenig Vitriolöl viel Weingeist in Aether verwandeln, der die Hälfte des angewendeten Weingeistes beträgt. — Ist das den Weingeist enthaltende

Gefäſs eine 2mündige Woulfe'sche Flasche, so lässt sich durch Verschlieſsen der zweiten Mündung das Hinzulaufen unterbrechen, und durch Hineinblasen wieder in Gang bringen. BUCHNER (*Repert.* 21, 466). — Auch kann man in den Tubulus der Retorte eine S-Röhre bringen, unten zugespitzt, oben mit einem Trichter versehen, in welchen aus einem mit einem Hahn versehenen Gefäſse der Weingeist herabflieſst; durch den Hahn wird der Zufluss regulirt.

Bei der *Darstellung im Groſsen* erhitzt man das Gemisch entweder in einer groſsen tubulirten Glasretorte, oder in einem groſsen Glaskolben, oder in einer Blase von Blei oder Gusseisen (welches jedoch durch Auflösen von Eisen die Schwefelsäure immer mehr schwächt und Wasserstoffgas entwickelt, wodurch die völlige Verdichtung der Aetherdämpfe gehindert wird).

SOLTMANN, nach der von WITTSTOCK (*Pogg.* 20, 461) gegebenen Beschreibung, bringt das Gemisch von 14 Pfund Weingeist von 0,835 spec. Gew. und 25 Pf. englischem Vitriolöl in eine tubulirte Glasretorte von 1 Fuſs Durchmesser, im Sandbade befindlich, und lässt, sobald das Gemisch kocht, mittelst eines gläsernen Knierohrs, von 3 bis 4 Lin. Durchmesser, welches am unteren Ende auf 1 Linie verengt ist, und 1 Zoll in das Gemisch eintaucht, frischen Weingeist zuflieſsen. Dieser befindet sich in einer, unten mit einer Ausflussröhre und einem Hahne versehenen Flasche. Der beim Oeffnen des Hahnes abflieſsende Weingeist geht mittelst einer 2 bis 3 Fuſs langen horizontalen Glasröhre, welche mit dem Knierohr durch Kautschuk verbunden ist, in dieses über, und flieſst so in das Gemisch. Die entwickelten Aetherdämpfe gelangen aus dem Retortenhalse in einen mit kaltem Wasser umgebenen Gedda'schen Condensator, der mit einer Vorlage verbunden ist. Man muss stark feuern, und zwar so, dass Zufluss und Abgang im Verhältniss steht, was sich erkennen lässt, wenn der ursprüngliche Stand des Gemisches in der Retorte durch einen hier angeklebten Papierstreifen bezeichnet wird. So lässt man innerhalb 16 bis 20 Stunden 110 Pf. Weingeist hinzuflieſsen. Es ist nicht rathsam, die Destillation länger fortzusetzen, weil die Aether-bildende Kraft des Rückstandes immer mehr abnimmt. Um bei der Beendigung der Arbeit das Uebersteigen zu verhüten, lässt man zuletzt etwas Wasser hineinflieſsen. — Im Anfange der Destillation erhält man eine obere ätherische und eine untere wässrige Schicht, später, wenn mehr unzersetzter Weingeist übergeht, erhält man ein gleichartiges Destillat. Weinöl und schweflige Säure zeigen sich schon im Anfange in kleiner Menge. WITTSTOCK. — BOISSENOT (*J. Chim. méd.* 22, 538) gibt diesem SOLTMANN'schen Apparate den Vorzug, und ändert ihn nur insofern ab, als Er, statt der Retorte, einen Glaskolben mit doppelt durchlöchertem Stöpsel anwendet, wodurch ein Bleirohr den Weingeist zuflieſsen, ein anderes die Dämpfe entweichen lässt, und dass Er, statt durch den Gedda'schen Refrigerator, durch ein bleiernes Kühlrohr die Verdichtung der Dämpfe bewirkt. vgl. auch STACKER (*Repert.* 44, 292).

Das aus Aether, Weingeist, Wasser, schwefliger Säure und bisweilen auch Essigsäure bestehende Destillat, der *rohe Aether*, wird mit wässrigem Kali oder mit Kalkmilch geschüttelt, bis die über der aus Wasser, Weingeist und schwefligsaurem Alkali bestehenden Schicht aufschwimmende Schicht von Wasser- und Weingeist-haltigem Aether nicht mehr Lackmus röthet, worauf diese Aetherschicht durch den Heber oder Scheidetrichter geschieden und noch einmal so weit destillirt wird, dass das meiste Wasser nebst Weingeist zurückbleibt. — Vortheilhafter ist es, sämmtlichen mit einem Alkali und Wasser geschüttelten rohen Aether (nicht bloſs die obere Schicht) zu destilliren, wobei zuerst vorzugsweise der Aether übergeht.

Bei der oben beschriebenen SOLTMANN'schen Methode schüttelt man den rohen Aether mit einem gleichen Maaſse Wasser und etwas Kalkmilch, und destillirt das Gemenge ohne weitere Scheidung in einer Kupferblase. Hier geht zuerst Aether von 0,725 spec. Gew. über, $^1/_3$ des rohen Aethers betragend

und frei von Weinöl; — hierauf ein Gemisch von Aether und Weingeist in ähnlichen Verhältnissen, wie beim rohen Aether, daher es gleich diesem behandelt d. h. mit gleichviel Wasser gemischt und rectificirt wird; — dann Weingeist, mit Weinöl beladen, 20 bis 25 Proc. des verbrauchten Weingeists betragend; er wird statt andern Weingeists bei der nächsten Destillation zum Nachfliefsenlassen benutzt (aber nicht zum Vermischen mit Vitriolöl, weil er dann sehr bald viel Kohle absetzt); — zuletzt geht mit Weinöl gemengtes Wasser über. — Nach diesem Verfahren liefern 25 Pf. Vitriolöl mit 124 Pf. Weingeist 59 Pf. Aether von 0,720 bis 0,725 spec. Gew. Da jedoch ein Theil des Weingeists im unzersetzten Zustande wieder gewonnen wird, so lässt sich berechnen, dass bei einem fabrikmäfsigen Betriebe von 100 Th. Weingeist 62,5 Aether erhalten werden; die gröfste Ausbeute, die es WITTSTOCK zu erhalten gelang, war 58 Procent. Aus Kartoffelbranntwein erhaltener fuseliger Weingeist liefert so guten Aether, wie reinerer. WITTSTOCK.

Der so erhaltene *gewöhnliche Schwefeläther*, dessen spec. Gew. ungefähr 0,78 oder weniger beträgt, wird durch völlige Entziehung des noch in ihm enthaltenen Wassers und Weingeists in *absoluten Schwefeläther* verwandelt. — *a.* LOWITZ schüttelt ihn zuerst zur Befreiung von Wasser mit geglühter Pottasche, dann, nach dem Decanthiren, mit gepulvertem Chlorcalcium, das sich mit dem Weingeist zu einer schweren Auflösung verbindet, von der man den reinen Aether abgiefst und destillirt. — *b.* SAUSSURE und THÉNARD schütteln ihn mit 1 bis 2 Th. Wasser, welches den Weingeist aufnimmt, und ziehen den vom Wasser decanthirten Aether über Chlorcalcium ab, jedoch so, dass nur $^1/_3$ übergeht. — *c.* GAY-LUSSAC schüttelt ihn mit 2 Th. Wasser, stellt darauf den decanthirten Aether 12 Tage lang mit gepulvertem gebrannten Kalk unter öfterem Schütteln hin, und destillirt ebenfalls theilweise.

Absoluter Aether muss sich mit Copaivaöl nach jedem Verhältnisse klar mischen; so wie er etwas Wasser oder Weingeist hält, so gibt er mit gröfseren Mengen des Oels eine Emulsion. BLANCHET (*Ann. Pharm.* 7, 157).

2. *Durch Phosphorsäure, nach* BOULLAY. Durch Erhitzen von concentrirter Phosphorsäure mit allmälig hinzutretendem Weingeist. — Man erhitzt wässrige Phosphorsäure von 1,46 spec. Gew. in einer tubulirten Retorte bis zu 112°, und lässt dann durch einen in den Tubus gepassten Weingeist haltenden Trichter, der mittelst zweier Hähne oberhalb und unterhalb des Weingeists verschlossen werden kann, und dessen Schnabel bis auf den Boden der Retorte geht, eine der wässrigen Phosphorsäure gleiche Menge von Weingeist von 40° Bm nach und nach in sehr kleinen Mengen in die Säure treten. Beim jedesmaligen Zulassen von Weingeist erfolgt stürmisches Aufwallen, und anfangs geht Weingeist mit nur sehr wenig Aether über. Wenn $^3/_4$ der ganzen Weingeistmenge hinzugelassen sind, werden die weiteren Weingeistantheile besser von der Säure aufgenommen, das stürmische Aufbrausen geht in ein gleichförmiges, mehr allgemeines über, und es entwickelt sich mehr Aether. Man sammelt dann bei gewechselter Vorlage das ätherische Destillat, welches $^3/_{10}$ der ganzen Weingeistmenge beträgt. Hieraus lässt sich durch Destillation über Chlorcalcium der Aether gewinnen, 15 Proc. der ganzen angewendeten Weingeistmenge betragend. Bis dahin hat sich noch kein Gas entwickelt und keine Kohle gebildet. Aber bei fernerem Erhitzen schwärzt sich das Gemisch unter Entwicklung von noch etwas Aether nebst gelbem Weinöl, Wasser und Essigsäure. — Wendet man eine concentrirtere, syrupartige Phosphorsäure an, so tritt die Verkohlung früher ein, und es geht schon früher Weinöl über. BOULLAY.

3. *Durch Arsensäure, nach* BOULLAY. Auf dieselbe Weise. — In dem eben beschriebenen Apparat wird 1 Th. Arsensäure mit $^1/_2$ Th. Was-

ser bis zur Lösung, dann zum Kochen erhitzt, dann, wie bei 2, allmälig mit 1 Th. Weingeist vermischt. Es erfolgt heftiges Aufwallen und Spritzen, und es gehen $^4/_5$ unveränderter Weingeist über; dann wird die Flüssigkeit in der Retorte dünner, und kocht regelmäfsiger, und liefert bei gewechselter Vorlage ein ätherisches Destillat, welches nochmals für sich, dann 2mal über Chlorcalcium destillirt wird, und vom angewendeten Weingeist 10 bis 12 Proc. Aether liefert. Am Ende der Destillation wird der Rückstand unter Aufblähen braun und schwarz, und hält jetzt, neben verglaster Arsensäure, arsenige Säure und Kohle; bei noch stärkerem Erhitzen entwickelt er wenig Kohlensäure und arsenige Säure; aber Weinöl bildet sich nicht. BOULLAY.

4. *Durch Fluorboron, nach* DESFOSSES (*Ann. Chim. Phys.* 16, 72). Man leitet in 2 Th. Weingeist von 38° Bm Fluorborongas, welches aus 2 Th. Flussspath, 1 Th. Boraxsäure und 12 Th. Vitriolöl entwickelt wird, destillirt die so erhaltene saure, rauchende Flüssigkeit, neutralisirt das Destillat mit Kali, destillirt, und rectificirt das Destillat über Chlorcalcium. Der so erhaltene Aether kommt in allen Verhältnissen mit dem Schwefeläther überein.

Eigenschaften. Wasserhell, sehr dünnflüssig. Stark das Licht brechend. Nicht die Elektricität leitend. Spec. Gew. 0,758 LAVOISIER, — 0,755 V. ROSE, — 0,732 LOWITZ bei 20° (nach 1, *a*), — 0,713 bei 20° (nach 1, *b*) DUMAS u. BOULLAY, — 0,7155 SAUSSURE und THÉNARD bei 20° (nach 1, *b*), — 0,7119 GAY-LUSSAC bei 25° (nach 1, *c*), — 0,706 bis 0,710 RICHTER bei 20°, — 0,690 BOULLAY (nach 3). — Absoluter Aether gefriert nicht bei —50°, THÉNARD, selbst nicht bei —99°, MITCHELL (*Ann. Pharm.* 37, 356). Gewöhnlicher Aether setzt schon bei —31°, geschüttelt, glänzende längliche Blättchen ab, und gesteht gänzlich zu einer weifsen Krystallmasse bei —44°. FOURCROY u. VAUQUELIN. — Absoluter Aether kocht bei 0,76 Meter Luftdruck bei 35,66°, GAY-LUSSAC; bei 35 bis 36,6°, DALTON; bei 0,745 Meter bei 34°, DUMAS u. BOULLAY; an der Luft verdampft er unter starker Kälteerzeugung. — Spec. Gew. des Dampfes: 2,25 DALTON, 2,586 GAY-LUSSAC, 2,581 DESPRETZ. — Spannung des Dampfes: Nach URE (I, 234); nach DALTON: bei 2,2° 7,5 Zoll, bei 17,8° 15, bei 35,5° 30, bei 55,5° 60, bei 78,3° 126 und bei 104,4° 240 Zoll englisch Quecksilberhöhe. Lichtbrechende Kraft des Dampfes (I, 90). — Der Aether riecht durchdringend, ätherisch, den Kopf einnehmend; er schmeckt stark, süfslich und kühlend.

			DUMAS u. BOULLAY	SAUSSURE	URE	DALTON
4 C	24	64,87	65,05	67,98	59,6	51,9
5 H	5	13,51	13,85	14,40	13,3	14,4
O	8	21,62	21,24	17,62	27,1	33,7
C^4H^5O	37	100,00	100,14	100,00	100,0	100,0

	Maafs	Dichte	Oder:	Maafs	Dichte
C-Dampf	4	1,6640	Vine-Gas	2	1,9412
H-Gas	5	0,3465	Wasser-Dampf	1	0,6239
O-Gas	½	0,5546			
Aether-Dampf	1	2,5651	Aether-Dampf	1	2,5651

GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 14, 316) zeigte, dass sich der Aether als eine Verbindung von ölerzeugendem Gas und Wasser ansehen lasse.

Nach der Kerntheorie lässt sich der Aether entweder als C^4H^4,HO, oder als C^4H^3O,H^2 betrachten (IV, 31). Letztere Formel hält MALAGUTI (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 28) nach dem Verhalten, welches der Aether bei gewissen Zersetzungen zeigt, für die wahrscheinlichste. — LAURENT u. GERHARDT verdoppeln jedoch das Atomgewicht, damit der Aetherdampf nicht 1-atomig

sei, sondern halbatomig, wie die meisten übrigen organischen Gase; dann wäre der Aether gleichsam eine gepaarte Verbindung von 1 At. Weingeist und 1 At. Vine. — DUMAS u. BOULLAY sehen den Aether an als das erste Hydrat des nach ihrer Ansicht sehr basischen ölerzeugenden Gases an, $= C^4H^4,Aq$; diese Formel würde mit der der Kerntheorie übereinstimmen, aber nach letzterer ist das O mit dem H im Aether noch nicht zu Wasser verbunden. — ROBIQUET (*J. Pharm.* 20, 489) erklärt sich mit triftigen Gründen gegen die angenommene basische Natur des Vinegas, welche Gründe zugleich gegen die basische Natur des Aethers sprechen.

Nach der 1833 von BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 6, 173) und, wie es scheint, gleichzeitig von J. KANE (*Dublin J. of med. and surg. Sc.* 2, 348) zuerst ausgesprochenen, und von LIEBIG (*Ann. Pharm.* 9, 1; 19, 270; 23, 12) weiter entwickelten *Aethyltheorie* ist der Aether $= C^4H^5,O$, d. h. das Oxyd eines hypothetischen metallähnlichen Radicals, des Aethyls $= C^4H^5$. Das Aethyl entspricht dem Ammonium NH^4, und das Aethyloxyd dem Ammoniumoxyd NH^4,O. Das Aethyloxyd hat gleich dem Ammoniumoxyd einen basischen Charakter, und bildet entsprechende Salze, wohin diejenigen Aetherarten gehören, welche im Handb. als Vinester bezeichnet sind. So ist salpetersaures Ammoniumoxyd $= NH^4,O + NO^5$, und salpetersaures Aethyloxyd (Salpetervinester) $= C^4H^5,O + NO^5$. Treten zu 1 At. Aethyloxyd 2 At. gewisser Säuren, so entsteht eine gepaarte Säure, die als eine Verbindung von einem Aethyloxydsalz mit einer gewässerten Säure zu betrachten ist. Hiernach ist die Weinschwefelsäure $= HO,SO^3+C^4H^5O,SO^3$, und der weinschwefelsaure Baryt ist ein Doppelsalz von schwefelsaurem Aethyloxyd und schwefelsaurem Baryumoxyd $= BaO,SO^3 + C^4H^5O,SO^3$. — Wäre der Aether ein Hydrat, so müsste er durch den galvanischen Strom zersetzt werden (hiernach kann er auch kein Oxyd sein, A. CONNEL), auch müsste sein Wasser durch ein Metalloxyd ausgetauscht werden können; wäre das Vine eine starke Basis, so müssten seine 2 Hydrate Aether und Weingeist alkalisch reagiren. Allerdings sollte auch nach der Aethyltheorie der Aether [und der Weingeist] alkalisch reagiren, und sich z. B. mit Essigsäure sogleich zu Essigäther verbinden, und solche ätherartige Verbindungen sollten durch Alkalien und durch Metallsalze auf ähnliche Weise, wie andere Salze zersetzt werden. Aber der Aether ist eine andere Art von Basis, als z. B. das Kali, daher fällt auch seine Verbindung mit Schwefelsäure, die Weinschwefelsäure, nicht die Barytsalze. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 19, 270). Hiermit sind mehrere der Schwierigkeiten, zu welchen die Aethyltheorie führt, anerkannt. vgl. (IV, 183 bis 184). — REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 71, 415; auch *J. pr. Chem.* 19, 284) erklärt sich gegen die Aethyltheorie. — MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 12) nimmt an, da der Aether sich nicht als Basis verhalte, so müsse in denjenigen Aetherarten, die hier als Vinester bezeichnet werden, statt des Aethers eine damit isomere basische Verbindung, welche als Aethyloxyd zu unterscheiden sei, vorhanden sein. — LIEBIG (*Ann. Pharm.* 30, 138) schlug später vor, die Verbindungen der Vinereihe nicht vom Aethyl, C^4H^5, sondern von einem andern hypothetischen Radical, dem *Acetyl* $= Ac = C^4H^3$ abzuleiten. Hiernach wäre das Vinegas Ac,H; der Aether $= AcH^2O$, der Weingeist $= AcH^2,O+HO$, der Chlorvinafer $= AcH^2,Cl$ u. s. w.

Zersetzungen. 1. Der Aetherdampf, durch eine *glühende Röhre* geleitet, zerfällt gröſstentheils in ein Gasgemenge, welches Vinegas, Sumpfgas und Wasserstoffgas zu enthalten scheint, in Aldehyd, und Wasser, und in kleine Mengen von Kohle, brenzlichem Oel und Naphthalin. Der Aetherdampf geht durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre bei 300° unverändert hindurch, liefert aber schon bei 220° Gas, wenn sie Platinschwamm enthält. Also Contactwirkung. REISET u. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 290). — Geht der Dampf durch ein glühendes leeres *Glasrohr*, so erhält man weder Kohle, noch brenzliches Oel; das erhaltene Gasgemenge hat 0,709 spec. Gew. und brennt mit heller röthlicher Flamme. Beim Zusammenstellen mit Chlorgas verdichtet es sich bloſs um $^1/_7$ Maaſs, ohne Oel des ölbildenden Gases zu liefern, und die $^6/_7$ Maaſs Rückstand ver-

brennen jetzt mit einer ganz verschiedenen bläulichen Flamme. Das ganze Gas, mit Chlor gemengt und entzündet, setzt viel Rufs ab. — Leitet man aber den Aetherdampf durch ein glühendes *Pfeifenrohr*, oder durch ein mit Stücken einer irdenen Pfeife oder mit Alaunerde oder Kieselerde gefülltes Glasrohr (Kalk und Bittererde haben nicht diese Wirkung), so hält das erzeugte Gasgemenge viel Vinegas, wird daher durch Chlor unter Bildung von Oel um die Hälfte verringert, während der Rückstand wieder mit bläulicher Flamme verbrennt. Deiman etc. — 100 Th. Aether von 0,7155 spec. Gew. durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, setzen in derselben 0,255 Th. Kohle und 0,85 Th. eines Gemenges von Naphthalin, braunem flüssigen, in Weingeist löslichen Brenzöl und braunem theerartigen, nicht in Weingeist, aber in Aether löslichen Brenzöl ab, und verwandeln sich übrigens in ein brennbares Gasgemenge, *oxydirtes Kohlenwasserstoffgas* (IV, 211), welchem nur im Anfange Kohlensäure und zwar nur zu 1 Proc. beigemengt ist, und welches im Anfange ein spec. Gew. von 0,6605, am Ende von 0,6250 im getrockneten Zustande besitzt. Saussure. — Beim Durchleiten durch eine mit Glasstücken gefüllte weite glühende Glasröhre zerfällt der absolute Aether unter Absatz einer Spur Kohle in Aldehyd, Wasser und ein mit heller Flamme verbrennendes Gasgemenge, welches auf 82,3 Th. (4 At.) Kohlenstoff 17,6 Th. (5 At.) Wasserstoff hält, und ein Gemenge von Vinegas und Sumpfgas ist, nach folgender Gleichung: $6C^4H^5O = 2C^4H^4O^2 + 2HO + 3C^4H^4 + 2C^2H^4$. Liebig (*Ann. Pharm.* 14, 134 u. 137). [Sollte Wasser in der Glühhitze neben Vinegas und Sumpfgas bestehen können, ohne Kohlenoxyd zu erzeugen?]

Der absolute Aether, kalt oder kochend, wird durch den elektrischen Strom von 216 Paaren 4zölliger Platten nicht zersetzt, und hält ihn völlig auf. Selbst wenn er Kalihydrat, trockne Chromsäure, Aetzsublimat oder Zweifachchlorplatin gelöst hält, ist eine Batterie von 50 Paaren 2zölliger Platten ohne alle Wirkung. Wenn er mit salzsaurem Gas beladen ist, so entwickelt er am —Pol Wasserstoffgas, während er sich, wohl durch freiwerdendes Chlor, gelb färbt. Arthur Connell (*Edinb. Transact.* 13, 331; auch *J. pr. Chem.* 5, 183; Ausz. *Pogg.* 36, 492).

2. Der Aether lässt sich sehr leicht entzünden, und *verbrennt* mit weifser, mäfsig stark leuchtender, nur bei unvollkommenem Luftzutritt etwas rufsender Flamme. Sein mit Luft oder Sauerstoffgas gemengter Dampf wird bei richtigem Verhältniss durch den elektrischen Funken oder durch einen flammenden Körper zur Verpuffung gebracht. Lässt man so viel Aether in 100 M. Sauerstoffgas verdunsten, dass dieses dadurch nur bis auf 103 bis 110 Maafs ausgedehnt wird, so bewirkt der elektrische Funken in der Verpuffungsröhre unter starker Verpuffung eine vollständige Verbrennung, bei welcher 100 Maafs Aetherdampf ungefähr 600 Maafs Sauerstoffgas verzehren und 400 Maafs kohlensaures Gas erzeugen. Dalton. 1 M. Aetherdampf hält 4 M. C-Dampf, 5 M. H-Gas und ½ M. O-Gas; 4 M. C-Dampf bilden mit 4 M. Sauerstoffgas 4 M. CO^2-Gas, und 5 M. H-Gas bilden mit dem ½ M. O-Gas, welches der Aether bereits enthält, und mit 2 M. O-Gas weiter Wasser. — Verdunstet der Aether in der Luft in gröfseren Räumen, so verpufft das Gemenge beim Hineinbringen eines flammenden Körpers mit der Gewalt einer Pulvermine. Gegen 18 Pfund Aether, in Pagenstecher's Keller verdunstet, bewirkten eine ganz Bern erschreckende und alle Häuser erschütternde Explosion, bei welcher 2 Unglückliche zerschmettert herausgeschleudert, das Kellergewölbe zersprengt, und die darüber befindliche Officin zum Einsturz gebracht wurde. (*Repert.* 28, 409.) — Ist jedoch die Luft oder das Sauerstoffgas mit zu vielem Aetherdampf beladen, so lässt sich das Gemenge nicht entzünden, weil der überschüssige Dampf abkühlend wirkt. Saussure (I, 489, 4). — Werden 100 Maafs Sauerstoffgas durch Aufnahme von Aetherdampf (indem man Aether in gröfserer Menge hinzubringt) auf 200 M. ausgedehnt, so bewirkt der elektrische Funken keine oder unvollkommene Entzündung; dehnen sie sich zu 150 M. aus, so erfolgt heftige Verpuffung,

und es bleiben 300 M. eines Gemenges von kohlensaurem Gas und viel Wasserstoffgas, Sumpfgas und Kohlenoxydgas. 100 M. Luft dürfen durch den Aetherdampf höchstens auf 105 M. ausgedehnt werden, wenn das Gemenge noch entzündbar sein soll. DALTON. — Daher erfolgt keine Verpuffung in den Luftwegen, wenn die von, mit Aetherdampf narkotisirten, Thieren ausgeathmete Luft entflammt wird: auf die kleine Menge von Sauerstoffgas, welche sich im ausgeathmeten Gasgemenge befindet, kommen zu grofse Mengen von Stickgas, kohlensaurem Gas, Wasserdampf und Aetherdampf.

3. *Langsame Verbrennung.* Der mit Luft gemengte Aetherdampf, in Berührung mit Platin und einigen andern Metallen und andern starren Körpern, die theils kalt sein können, theils, doch nicht bis zum Glühen, erhitzt sein müssen, verbrennt unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und *Lampensäure* oder *Aethersäure*, *Acide lampique*, einem wässrigen Gemisch von Aldehyd, Acetal, Essigsäure, Ameisensäure und einer besondern Substanz, welche vorzüglich den erstickenden Geruch und die zu Thränen reizende Wirkung ertheilt, und an der reducirenden Wirkung des ganzen Gemisches auf schwere Metalloxyde Antheil zu haben scheint.

Tröpfelt man auf mit Wasser fein abgeriebenes, dann gut getrocknetes LIEBIG'sches Platinschwarz (III, 720, c, γ) Aether, und bedeckt die befeuchtete Stelle mit trocknem Platinschwarz, so erfolgt heftiges feuriges Aufsprühen, dann Entflammung. LIEBIG.

In andern Zuständen kommt das vorher zu erhitzende Platin im mit Luft gemengten Aetherdampf wohl zum Glühen, entflammt ihn aber meistens nicht. So bei folgenden Einrichtungen:

Lässt man einen Tropfen Aether in einem kalten lufthaltenden Glase verdunsten und bringt man einen heifsen spiralförmig gewundenen Platindrath hinein, so wird er glühend; im Dunkeln bemerkt man über dem Drath ein blasses phosphorisches Licht, besonders wenn er zu glühen aufhört. Hierbei entsteht eine stechend riechende saure Substanz. Eben so verhält sich Palladiumdrath und feines Palladiumblech. H. DAVY (*Gilb.* 56, 246). — Ein feines Platinblech mit gläserner Handhabe (I, 482, 6), heifs in ein Becherglas gesenkt, auf dessen Boden sich Aether befindet, erglüht fortwährend unter Verbreitung des erstickenden Dampfes. — Mäfsig erwärmter Platinschwamm kommt in mit Aetherdampf beladener Luft zum Erglühen. DANA (*Sill. amer. J.* 8, 198; auch *Schw.* 43, 380).

In der *Lampe ohne Flamme* oder *Glühlampe* (I, 482, 5) verhält sich eben so der spiralförmige Drath von Platin und einigen andern Metallen; doch gelingt es schwierig mit Siberdrath.

BÖTTGER's Glühlampe. Man versieht eine Weingeistlampe mit einem Docht von Amianth, spreizt das obere Ende desselben möglichst feinfaserig auseinander, tränkt es mit einem Brei aus Platinsalmiak und Weingeist, und glüht es vor dem Löthrohre aus. Wenn man diese Lampe mit Aether füllt, den Docht entflammt und wieder ausbläst, so wird der Platinschwamm im Docht durch die unvollkommene Verbrennung im fortwährenden Glühen erhalten, welches nicht so leicht durch den Luftzug gestört wird, wie bei der gewöhnlichen Glühlampe. Es erhebt sich hierbei ein stechend riechender, stark zu Thränen reizender Dampf, von der sogenannten Lampensäure herrührend. Um diesen zu verdichten, umgibt man den oberen Theil des Apparats mit einem Helme, so dass dessen unterer Theil den Docht in einiger Entfernung umgibt, um den Luftzutritt zu gestatten. Aus dem Schnabel wird die verdichtete Flüssigkeit in eine kleine Vorlage geleitet. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 10, 61).

FARADAY leitet mit Aetherdampf gemengte Luft durch eine erhitzte Glasröhre, welche Platindrath oder Platinblech hält, in eine stark erkältete Vorlage. — A. CONNELL stülpt einen Trichter, dessen Spitze mit einem Helme versehen ist, und in welchem Platinschwamm oder ein Knaul von Platindrath herabhängt, über eine mit Aether gefüllte Schale, die sich in einer gröfseren

befindet, jedoch so, dass ein Luftstrom zwischen der äufseren Schale und der Basis des Trichters eintreten kann. Die Lampensäure verdichtet sich theils im Helme, theils im Trichter, und beträgt ungefähr $1/_{16}$ des Aethers.

Auch bei Gegenwart heifser nicht metallischer starrer Körper kann mit Luft gemengter Aether durch unvollkommene Verbrennung Lampensäure erzeugen.

Hält man unter eine mit Aether gefüllte Schale eine Flamme in solcher Entfernung, dass der in der Luft aufsteigende Aetherdampf sich nicht entflammt, so zeigt sich der Geruch nach Lampensäure. Geiger. Daher auch bei der Destillation von ätherischen Pflanzenextracten, wenn zuletzt stärkere Hitze zur Austreibung des Aetherrestes nöthig ist, und die Vorlage nicht genau passt, so dass Luftwechsel eintritt. Geiger u. Hesse (*Ann. Pharm.* 5, 67). Hierbei wirken wohl die oberen erhitzten Wandungen des Gefäfses ein. — Tröpfelt man Aether in eine, im Sandbade auf 100° oder etwas darüber erhitzte, Retorte, oder in eine den Dämpfen des kochenden Wassers ausgesetzte Platinschale, so zeigt sich Leidenfrost's Versuch (I, 246 bis 247) und eine nur im Dunkeln zu bemerkende blassblaue, nicht zündende Flamme (bei Annäherung eines flammenden Körpers in die gewöhnliche Aetherflamme übergehend), und es entwickelt sich der zu Thränen reizende Dampf der Lampensäure. Döbereiner (*J. pr. Chem.* 1, 75). Dasselbe fand später Boutigny (*J. Chim. méd.* 13, 589), welcher die Metall- oder Porcellan-Schale auf 260° erhitzte. — Wenn man daher über eine erhitzte Metall- oder Porcellan-Schale eine tubulirte Retorte mit abgesprengtem Boden befestigt, und durch ihren Tubulus nach und nach Aether in die Schale tröpfelt, so lässt sich die im Retortenhalse sich verdichtende Lampensäure auffangen; bei zu starkem Erhitzen der Schale tritt jedoch rasche Entzündung ein. R. F. Marchand (*J. pr. Chem.* 19, 57). — In einer sehr flachen Schale, im heissen Sandbade befindlich, entwickelt ein Gemenge von Aether mit gleichviel Wasser und wenig Salpetersäure (bei Salzsäure zeigt es sich nicht), oder Aether, über Vitriolöl geschichtet, zuerst Aetherdampf, dann Aldehyd-Dampf von sehr starkem Geruche. Simon (*Pogg.* 41, 658).

Heifse Gummikohle, über Aether gehalten, bleibt glühend und wirkt wie Platin. Murray. Eben so wirkt die Kohle von Traganthgummi, Myrrhe, Holz, Indig und Knochen, und es entsteht dabei um so mehr Essigsäure, je schwächer die Kohle glüht. H. B. Miller (*Ann. Phil.* 28, 17; auch *Br. Arch.* 23, 222).

Das glühende Ende eines Glasstabes oder Porcellanstücks, über Aether gehalten, zeigt ein blaues Flämmchen und bildet viel Säure. Eben so ein glühendes Stück Kalk, welches ein weifses phosphorisches Licht ausstrahlt. Miller.

Die zuerst von H. Davy bemerkte und von Faraday (*Quart. J. of Sc.* 3, 77; auch *Ann. Chim. Phys.* 4, 350; auch *Schw.* 20, 183) untersuchte sogenannte *Lampensäure*, *Aethersäure*, *Acide lampique*, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, von 1,015 (bis 1,027 Böttger) spec. Gew., saurem und rauhem Geschmack und widrig stechendem Geruch, beim Verdunsten stark zu Thränen reizend. Sie liefert bei der Zersetzung durch Salpetersäure Oxalsäure, und beim Erhitzen mit Braunstein unter starkem Aufbrausen Kohlensäure. Daniell. Durch Vitriolöl wird sie gebräunt, wobei sich ein durchdringender, die Augen stark angreifender Geruch nach Ameisensäure entwickelt. Böttger. Auch beim Kochen wird sie gebräunt. Martens u. Stas. Sie löst Kupferoxyd zu einer Flüssigkeit, aus welcher beim Kochen Kupfer als rothes Pulver niederfällt. Sie bildet mit Quecksilberoxyd ein weifses Krystallpulver von essigsaurem Quecksilberoxydul. Daniell. Sie löst in der Wärme das Quecksilberoxyd unter Aufbrausen, und setzt beim Erkalten ameisensaures und wenig essigsaures Quecksilberoxydul ab. Connell. Sie gibt mit Silberoxyd eine Lösung, die beim Erhitzen die Gefäfse versilbert. Böttger (*J. pr. Chem.* 10, 62) Sie scheidet in der Hitze aus wässrigem salpetersaurem Quecksilberoxydul, salpetersaurem Silberoxyd und Chlorgold, und, bei Zusatz von Natron, auch aus Zweifachchlorplatin das Metall ab, welches oft die Wandungen bekleidet. Daniell. Beim Kochen mit Aetzsublimat fällt sie Kalomel mit einer Spur Metall. Böttger (*J. pr. Chem.* 12, 335).

Destillirt man von der Lampensäure $^1/_3$ ab, so ist das Destillat neutral ohne reducirende Wirkung [das Aldehyd war wohl wegen nicht genügender Abkühlung verflogen]; es riecht nicht nach Aether, sondern zeigt den erstickenden Geruch der Lampensäure und brennt mit blauer Flamme; der Rückstand in der Retorte hat seine reducirende Kraft behalten, und bildet mit Quecksilberoxyd und mit wässrigem salpetersauren Quecksilberoxyd, welches dabei erstarrt, sogleich essigsaures Quecksilberoxydul. Beim Neutralisiren mit Alkalien und Abdampfen erhält man Salze, den essigsauren auch in der Zusammensetzung sehr ähnlich, aber oft gebräunt und weniger zum Krystallisiren geneigt. Ihre Auflösung besitzt noch die reducirende Wirkung; eben so die Säure, die man z. B. aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure wieder abscheidet. Daniell (*Gilb.* 61, 350; — *Ann. Phil.* 19, 469). Daniell u. Phillips (*Gilb.* 75, 101).

Daniell u. Phillipps halten die Lampensäure für wässrige Essigsäure, mit einer harzartigen Substanz, welcher die reducirende Wirkung zukommt, gemischt. Liebig (*Ann. Pharm.* 14, 160) leitet diese Wirkung vom Gehalt an Aldehyd, $C^4H^4O^2$, und von einer (noch nicht für sich bekannten und zweifelhaften) Säure, der *Aldehydsäure*, $C^4H^4O^3$, ab; das Aldehyd ist zugleich die Ursache der Bräunung beim Vermischen mit Vitriolöl und beim Abdampfen mit Alkalien, welche Aldehydharz erzeugen. — A. Connell (*N. Ed. Phil. J.* 14, 237; *Phil. Mag. J.* 11, 512; auch *J. pr. Chem.* 12, 321; — *Phil. Mag. J.* 29, 353) zeigte, dass die Lampensäure neben der Essigsäure eine ungefähr 5mal so grofse Menge von Ameisensäure enthalte. Aufserdem nimmt Er in der Lampensäure eine ätherische oder brenzlichölige oder harzige Substanz an, und neuerdings gibt Er auch die Gegenwart des Aldehyds darin zu, nicht aber die der Aldehydsäure. Je nach der Menge von Sauerstoff, die zum Aether tritt, entsteht demnach theils Aldehyd, theils Essigsäure, theils Ameisensäure. Mit Bleioxyd gesättigte Lampensäure liefert beim Verdunsten zuerst Krystalle von ameisensaurem Bleioxyd, dann von essigsaurem. Es werden dieselben edlen Metalle durch die Lampensäure reducirt, welche durch die Ameisensäure reducirt werden, und zwar in beiden Fällen unter Aufbrausen.

Auch Martens u. Stas (*J. pr. Chem.* 18, 375; auch *N. Br. Arch.* 20, 181) betrachten die Lampensäure als ein wässriges Gemisch von Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd und einem besondern stark riechenden Stoff, welchen sie als Aldehydsäure zu betrachten geneigt sind. Wenn man die Lampensäure mit Aether schüttelt, die obere ätherische Schicht decanthirt, über Bittererde rectificirt und mit Ammoniakgas sättigt, so erhält man bei —19° Krystalle von Aldehydammoniak. Die untere wässrige Schicht, mit Bleioxyd neutralisirt und mit gleichviel Weingeist versetzt, liefert ein weifses Pulver von ameisensaurem Bleioxyd, aus der Lösung in heifsem Wasser in Nadeln zu erhalten; die übrige Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Nadeln von essigsaurem Bleioxyd und eine Mutterlauge, welche keine Krystalle mehr liefert, sondern eine eigenthümlich riechende amorphe Masse von essigsaurem Bleioxyd lässt, dem eine besondere reducirende Substanz beigemischt ist. Dieselbe entwickelt bei 65° unter Bräunung eine saure, erstickend riechende Materie; ihre wässrige Lösung reducirt aus der Silberlösung das Silber ohne Aufbrausen; fällt man die Lösung durch schwefelsaures Kupferoxyd und lässt das Filtrat verdunsten, so erhält man zuerst Krystalle von essigsaurem Kupferoxyd, hierauf blassere Krystalle vom Geruche der amorphen Masse, und eine Mutterlauge, welche bei 100° metallisches Kupfer absetzt, während essigsaures Kupferoxyd gelöst bleibt. Martens u. Stas.

Alle bis jetzt in der sogenannten Lampensäure nachgewiesene Producte genügen nicht, um ihren eigenthümlichen stechenden Geruch und ihre zu Thränen reizende Wirkung zu erklären. Man schrieb daher diese Wirkungen einem zugleich erzeugten brenzlichen Oele zu. Aber nach Schönbein (Ueber die langsame und schnelle Verbrennung der Körper. Basel 1845. S. 1 u. 39) sind diese Wirkungen von einer sich bildenden Verbindung des Ozons mit Vine herzuleiten, und er macht diese Ansicht durch folgende Versuche wahrscheinlich: Lässt man in einer Luft haltenden Flasche einige Tropfen Aether verdunsten, und bringt einen warmen, am untern Ende spiralförmig gewundenen Platindrath hinein, so zeigt er im Dunkeln einen bläulichen phospho-

rischen Schein, und im Tageslichte einen schmutzig schwarzblauen, schnell sich vertheilenden und verschwindenden Rauch. Die Luft im Gefäfse, welche der Kürze wegen als *Ozonvine-Luft* bezeichnet werden möge, zeigt jetzt den stechenden Geruch und die Thränen erregende Wirkung der Lampensäure; zugleich zeigt sie alle oxydirende Reactionen der gewöhnlichen (durch langsam verbrennenden Phosphor erzeugten) Ozonluft (Bläuung von Iodkaliumkleister, Bräunung von mit Hydriodwasser getränktem Papier, Bräunung von wässrigem Iodkalium, Entfärbung der Iodlösung, Oxydation der Eisenoxydulsalze, Umwandlung von Blutlaugensalz in Anderthalbcyaneisenkalium, Entfärbung der Indigolösung, Bläuung des mit Guajaktinctur befeuchteten Papiers, Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, Zerstörung des wässrigen Hydrothions, Entfärbung von mit Bleizuckerlösung und Hydrothion gebräuntem Papier u. s. w.); aber während ein in gewöhnliche Ozonluft getauchtes Platinblech negativ gegen anderes Platin im hydroelektrischen Kreise wird, bleibt es in der Ozonvineluft unverändert. Oefteres Einathmen der Ozonvineluft erregt ein schnürendes Gefühl in der Nähe des Kehlkopfs und katarrhalische Beschwerden.

Wasser, mit der Ozonvineluft geschüttelt, nimmt das Ozonvine sehr leicht und vollständig auf, so dass die übrige Luft den stechenden Geruch und die genannten oxydirenden Wirkungen fast ganz verliert, während das Wasser gewöhnlicher Ozonluft nur sehr wenig entzieht. Das so erhaltene *Ozonvinewasser* zeigt den Geruch und alle übrige Reactionen der Ozonvineluft, doch nehmen sie bei längerem Aufbewahren des Ozonvinewassers in verschlossenen Gefäfsen immer mehr ab, und werden durch kurzes Kochen sogleich bedeutend geschwächt. Bei der Destillation zeigen sowohl Destillat als Rückstand noch oxydirende Wirkungen; das Destillat jedoch in schwächerem Maafse. Eisenfeile oder Quecksilber, mit dem Ozonvinewasser geschüttelt, benehmen ihm seine Eigenschaften und lösen sich auf; die Quecksilberlösung wird durch Salzsäure gefällt, hält also Oxydul und setzt beim Kochen metallisches Quecksilber ab, hält also vielleicht Ameisensäure oder acetylige Säure. — Lässt man gröfsere Mengen der Ozonvineluft auf wässriges Iodkalium einwirken, oder löst man in Ozonvinewasser etwas Iodkalium, und destillirt die bräunliche Flüssigkeit, so geht zuerst Iod über, hierauf FARADAY's Iodkohlenwasserstoff, $C^4H^4J^2$, in glänzenden Schuppen von gewürzhaftem Geruch, nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether mit süfsem Geschmack löslich, leicht schmelzend, hierauf Iod entwickelnd. Dagegen gibt wässriges Iodkalium mit Aether und Chlorwasser kein $C^4H^4J^2$.

Die Ozonvineluft lässt sich auch darstellen, wenn man zu, auf gewöhnliche Weise dargestellter Ozonluft eine angemessene Menge von Vinegas leitet, wodurch sie die Eigenschaft verliert, eingetauchtes Platinblech elektrisch negativer zu machen, und wobei an die Stelle des Geruchs von Ozon und Vinegas der stechende, zu Thränen reizende der Lampensäure tritt, und überhaupt zeigt dieses Gemisch alle Reactionen der oben beschriebenen Ozonvineluft, und tritt auch an Wasser leicht das wirksame Princip ab, so dass das Wasser alle Verhältnisse des Ozonvinewassers zeigt; es hat bei reichlicherer Sättigung einen beifsenden Geschmack, und liefert bei der Destillation mit Iodkalium ebenfalls $C^4H^4J^2$. Betrachtet man das Ozon als eine mit dem Wasserstoffhyperoxyd isomere Verbindung $= HO^2$, so ist das stechend riechende, Thränen erregende Princip der Lampensäure und der Ozonvineluft vielleicht $C^4H^4,2HO^2$. Der langsam verbrennende Aether (wie der langsam verbrennende Phosphor) bestimmt das Wasser in der Luft, durch Aufnahme von O Ozon zu bilden. Dieses bleibt aber hier nicht frei, sondern verbindet sich mit C^4H^4 des Aethers zu dieser riechenden Substanz. Vielleicht hängt auch die Bildung von Aldehyd und Essigsäure mit dieser Bildung des Ozonvine zusammen. SCHÖNBEIN.

Auch bei Mittelwärme bildet Aether, längere Zeit in einer lufthaltenden Flasche aufbewahrt, etwas Essigsäure und andere Producte. — Absoluter Aether, in einem öfters geöffneten, im Lichte stehenden Gefäfse 2 Jahre lang hingestellt, wird Lackmus röthend, und lässt bei der Destillation einen sauren, erst bei 53° kochenden Rückstand, der mit Wasser mischbar ist, mit Kali essigsaures Kali bildet, und aus welchem Vitriolöl ein brennend

schmeckendes Oel niederschlägt. PLANCHE, GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 2, 98 u. 213; auch *N. Tr.* 1, 2, 249). — Auch BOULLAY fand in, mit nur wenig Aether gefüllten Flaschen Essigsäure erzeugt. — Nach N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 119) wird der Aether auch ganz im Dunkeln sauer, besonders in Berührung mit Wasser, wahrscheinlich weil er etwas Essigvinester zu enthalten pflegt, welches mit dem Wasser in Weingeist und Essigsäure zerfällt. Hiernach wäre die Essigsäure kein Product der langsamen Verbrennung des Aethers, sondern ein Zersetzungsproduct des Essigvinesters.

4. Lässt man *Chlorgas* auf Aether einwirken, ohne der dabei eintretenden Erhitzung entgegenzuwirken, so erfolgt Entflammung unter Ausscheidung von Kohle. — $\frac{1}{2}$ bis 1 Drachme Aether, auf den Boden einer mit Chlorgas gefüllten 2 Liter haltenden Flasche gebracht, deren Mündung mit Papier lose bedeckt wird, entwickelt nach einigen Stunden weifse Nebel, worauf eine feurige Explosion unter Absatz von vielem Rufs eintritt. CRUIKSHANK (*Nicholson J.* 5, 205). Leitet man Chlorgas durch Aether, so entzündet jede Blase den sich erwärmenden Aether, so dass zuletzt eine schwarze theerartige Masse bleibt. Bei —10° tritt die Entflammung nicht so leicht ein, und gar nicht mehr, selbst beim Erhitzen, wenn bei — 10° genug Chlor durchgeleitet worden war. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 1, 220; auch *Pogg.* 24, 283). — Ein mit Aether getränktes Gypsstück, an der Luft entzündet, brennt im Chlorgase mit schwacher rufsender Flamme kurze Zeit fort.

Verhütet man die Entflammung des absoluten Aethers, durch welchen trocknes Chlorgas geleitet wird, dadurch, dass man ihn anfangs mit einer Kältemischung umgibt, bis er seine Entzündlichkeit durch Chlor verloren hat, und fährt fort unter allmäliger Erwärmung von aufsen bis zu dessen, auf 135 bis 142° steigenden, Siedpunct Chlorgas durchzuleiten, so lange dieses Salzsäure erzeugt, so werden endlich 2 At. Wasserstoff des Aethers durch 2 At. Chlor substituirt, und er geht in den Bichlorvinäther, $C^4H^3Cl^2O$, über. $C^4H^5O + 4Cl = C^4H^3Cl^2O + 2HCl$. Hierbei wird das Chlor anfangs schnell absorbirt, unter gelber Färbung und Zunahme der Flüssigkeit; darauf langsamer, während eine stürmische Entwicklung von salzsaurem Gas beginnt, welche dann allmälig nachlässt. Im Anfange scheint nur 1 At. Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht und Chlorvinäther, C^4H^4ClO, gebildet zu werden. $C^4H^5O + 2Cl = C^4H^4ClO + HCl$. Die hierbei erzeugte Salzsäure verwandelt einen kleinen Theil des Aethers in Chlorvinafer und Wasser. $C^4H^5O + HCl = C^4H^5Cl + HO$. Dieses Wasser zersetzt den Theil des Chlorvinäthers, der nicht sogleich in Bichlorvinäther übergeht, in Aldehyd und Salzsäure. $C^4H^4ClO + HO = C^4H^4O^2 + HCl$. Endlich wird das Aldehyd durch weiteres Chlor in Chloral, $C^4HCl^3O^2$ verwandelt. $C^4H^4O^2 + 6Cl = C^4HCl^3O^2 + 3HCl$. Daher geht im Anfange, während der stürmischen Entwicklung des salzsauren Gases, etwas Chlorvinafer über, und dem am Ende des Processes erhaltenen Bichlorvinafer zeigt sich etwas Chloral beigemischt. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 70, 338).

Folgende Beobachtungen waren schon vor MALAGUTI gemacht worden: Beim Durchleiten von Chlor nehmen 8 Th. Aether (welcher im spätern Verlauf nicht von aufsen erwärmt wird) um 3 Th. zu; das gelbliche Gemisch zerfällt bei Zusatz von etwas Wasser in eine obere Schicht von wässriger Salzsäure und in eine untere ölige, der schweren Salznaphtha ähnliche. BERTHOLLET (*Ann. Chim. Phys.* 1, 426). — Trocknes Chlorgas, bei 0° bis zur Sättigung durch Aether geleitet, verwandelt sich zur Hälfte in Salzsäure, welche sich entwickelt, während eine Flüssigkeit von 1,23 spec. Gew. zurückbleibt, welche mit dem Oel des ölbildenden Gases, $C^4H^4Cl^2$ übereinkommt, nur etwas durchdringender riecht und schärfer schmeckt. MORIN (*Ann. Chim. Phys.* 43, 239; auch *Pogg.* 19, 61). Fährt man unter allmäligem Erwärmen bis zum Sieden mit dem Durchleiten des Chlors fort, so lange sich noch Salzsäure bildet, so erhält man ein dem Anderthalbchlorkohlenstoff ähnlich riechendes Oel von 1,611 spec. Gew., bei 139° siedend, sich erst beim Erhitzen mit Vitriolöl einem

kleinen Theil nach unter Salzsäureentwicklung schwärzend, aber gröfstentheils unverändert übergehend, beim Schütteln mit Wasser oder wässrigem Kali nicht abnehmend, aber beim Mischen mit weingeistigem Kali Chlorkalium absetzend, worauf Wasser ein gewürzhaftes Oel fällt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 1, 220). [Also wohl Bichlorvinäther in unreinerer Gestalt, als ihn MALAGUTI später erhielt.] — Es entsteht immer ziemlich viel Chloral; denn bei der Bildung von Chlorvinafer entsteht Wasser, und weiteres Chlor wirkt dann auf dieses Wasser + Aether ähnlich ein, wie auf Weingeist, indem es erst Aldehyd, dann Chloral erzeugt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 71, 421).

Bei noch längerem Durchleiten des Chlors und zwar im Sonnenlicht wird der Aether endlich theils in Quintichlorvinäther, C^4Cl^5O, theils in Anderthalbchlorkohlenstoff, C^4Cl^6, und Chloraldehyd, $C^4Cl^4O^2$, verwandelt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 71, 392), MALAGUTI (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 5). $C^4H^5O + 10Cl = C^4Cl^5O + 5HCl$; und: $2C^4H^5O + 20Cl = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2 + 10HCl$. Oder es kann der zuerst erzeugte Quintichlorvinäther hinterher in Anderthalbchlorkohlenstoff und Chloraldehyd zerfallen: $2C^4Cl^5O = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2$. — In der Sonne des Winters entsteht vorzugsweise Quintichlorvinäther, in der des Sommers vorzugsweise Anderthalbchlorkohlenstoff und Chloraldehyd Aber die Junisonne des Sommers 1845 erzeugte fast blofs Quintichlorvinäther, und es ist dieser Wechsel in den Producten nicht von einem verschieden sorgfältigen Trocknen des Chlors, sondern von noch unbekannten Ursachen abzuleiten. Hat sich vorzugsweise Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd gebildet, so lässt das Product bei gelinder Destillation das Chloraldehyd als eine rauchende, erstickend riechende Flüssigkeit übergehen. MALAGUTI. — Vgl. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 317), welcher in der Sonne neben einem Oele auch Krystalle von Oxalsäure erhalten zu haben angibt. — Schüttelt man Aether mit Chlorwasser, in welchem Chlorhydrat vertheilt ist, so nimmt er zuerst das Chlor auf, tritt dann an das Wasser Salzsäure ab, und hält jetzt einen Chlorkohlenstoff gelöst. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 190; auch *J. Chim. méd.* 7, 1).

5. Das *Brom* scheint dem Chlor ähnlich zu wirken. — Die hyacinthrothe Lösung des Broms in Aether entfärbt sich in einigen Tagen unter Bildung von Hydrobrom. BALARD. — Mit Brom völlig gesättigter Aether, 12 Tage lang hingestellt, zeigt sich völlig in Hydrobrom, Bromvinafer, Bromal, viel schwere Bromnaphtha und wahrscheinlich auch Ameisensäure zersetzt. Destillirt man das Gemisch, und wechselt die Vorlage, wenn die Hälfte übergegangen ist, und fängt das dritte Viertel für sich auf, so ist dieses *schwere Hydrobromnaphtha*, welche durch Schütteln mit Kalilauge und Rectification über gebranntem Kalk gereinigt wird. Diese schwere Hydrobromnaphtha ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Vitriolöl, flüchtig, von durchdringendem angenehmen Geruch und anhaltend süfsem Geschmack. Sie hält 8,63 Proc. C, 1,36 H, 80,94 Br und 9,07 O, ist also $C^4H^4Br^3O^3$. — Ihr Dampf, durch glühenden Kalk geleitet, zerfällt in, mit Kohle gemengtes Bromcalcium und in ein mit heller Flamme verbrennendes Gas. [Bei der angegebenen Zusammensetzung müssen 3Br aus 3CaO 3O entwickeln; diese mit den 3O der Verbindung sind hinreichend, alle 4C in 4CO und 2H in 2HO zu verwandeln; so könnte sich blofs ein mit blasser Flamme brennendes Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff entwickeln, und es kann keine Kohle beim Bromcalcium bleiben.] — Beim Kochen mit Kalilauge geht Bromoform über, während ameisensaures Kali und Bromkalium bleiben. [Diese Zersetzung lässt sich nicht stöchiometrisch entwickeln.] — Beim Kochen mit Vitriolöl geht unter Freiwerden von Brom eine andere farblose Flüssigkeit über. LÖWIG (*Pogg.* 36, 551). — Stellt man die Lösung des Broms in Aether einige Tage mit Wasser zusammen, so nimmt dieses Hydrobrom auf; der Aether entfärbt sich allmälig, entwickelt dann beim behutsamen Abdampfen mit etwas Wasser einen campher- und terpenthinartigen Geruch, wird (auch nach vorherigem Abwaschen mit Wasser) stark Lackmus röthend, und lässt endlich ein auf dem Wasser schwimmendes Oel, vielleicht einen besonderen Bromkohlenstoff. SERULLAS. — Sättigt man bei 0° unter Wasser befindliches Brom mit

Chlorgas, und fügt zu diesem *Chlorbrom* ein gleiches Maafs Aether, so nimmt das Wasser sogleich Salzsäure auf, und bei wiederholter Erneuerung desselben unter Schütteln tritt allmälig das Chlor als Salzsäure ins Wasser, und erst hierauf auch ein Theil des Broms als Hydrobrom. So bleibt, wenn man das Waschen unterbricht, sobald das Waschwasser sich mit Chlor gelb färbt (also Hydrobrom enthält), alles Brom als Bromkohlenstoff im übrigen Aether gelöst, aber keine Spur von Chlor, daher sich hierdurch das Chlor vom Brom scheiden lässt. Die so erhaltene ätherische Flüssigkeit verhält sich ganz, wie die blofs mit Brom dargestellte. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 190). — Aether, mit wässrigem *Einfachchloriod* geschüttelt, entzieht dieses dem Wasser, tritt aber an dasselbe in mehreren Stunden das Chlor in Gestalt von Salzsäure ab, während alles Iod im Aether bleibt. SERULLAS. — Auch dem wässrigen *Dreifachchloriod* entzieht der Aether das Chloriod, aber es erfolgt bald Zersetzung, besonders beim Abdampfen; bei raschem bleibt eine braune Lösung von Einfachchloriod; bei langsamem scheiden sich Iodkrystalle ab, während das Chlor vorzugsweise auf den Aether wirkt. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 23, 53).

6. Der *Phosphor* verwandelt den Aether auch bei völlig abgehaltener Luft in mehrere phosphorhaltige Säuren. — Reiner Aether, mit fein zertheiltem Phosphor in einer damit gefüllten Flasche einige Tage hingestellt, wird sauer und liefert, wenn man ihn decanthirt und in einem Strom von kohlensaurem Gas bis auf $^1/_{20}$ destillirt, einen sehr sauren, dünnen Syrup, welcher, mit Baryt neutralisirt, dreierlei Salze liefert; das eine ist nicht, das zweite ist schwer, das dritte ist leicht in Wasser löslich. Letzteres, der *phosphätsaure Baryt*, ist gelblichweifs, undeutlich krystallisch, lässt beim Glühen einen Kohle haltenden Rückstand, wird von Vitriolöl gebräunt, und fällt in seiner wässrigen Lösung nicht das Chlorcalcium, aber den Aetzsublimat und das salpetersaure Bleioxyd und Silberoxyd. Der Bleiniederschlag ist zusammengeschrumpft und gelblich. ZEISE (*Ann. Pharm.* 41, 33; auch *J. pr. Chem.* 26, 84).

7. Concentrirte *Chlorsäure* oder *Bromsäure*, mit Aether umgerührt, erzeugen, unter heftiger Einwirkung und Entwicklung von Bromdampf oder Chlorgas, Essigsäure. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 203). Chlorsäure, auf den Aether getröpfelt, entzündet ihn. LANGLOIS (*J. Chim. méd.* 16, 382).

8. *Salpetersäure* wirkt auf absoluten Aether bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, aber äufserst heftig beim Erwärmen unter Bildung von Stickoxyd, Untersalpetersäure, Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure. BOULLAY. — Setzt man zu einem kalt bereiteten ruhigen Gemisch von Aether und rauchender Salpetersäure Vitriolöl, so erfolgt heftige Entflammung. BRUGNATELLI (*Scher. J.* 4, 251). — Mit der Lösung des schwefelsauren Stickoxyds in Vitriolöl (I, 859, 3) erhitzt sich der Aether, färbt sich unter starkem Aufbrausen violett, und verwandelt sich dann in eine bräunliche dickflüssige Masse. DÖBEREINER (*Schw.* 8, 253). — Die Lösung des salpetersauren Uranoxyds in Aether setzt im Sonnenlichte Oxydulsalz ab, und erhält den Geruch nach Salpetrigvinester. BUCHOLZ.

9. Der unter 0° erkältete Aether nimmt den Dampf der wasserfreien *Schwefelsäure* auf, und bildet ein gelbes Oel, aus welchem damit geschüttelter Aether weinschwefelsaures Weinöl auszieht, während die untere saure Schicht, neben gewässerter Schwefelsäure, *Isäthionsäure* hält. MAGNUS (*Pogg.* 27, 378). vgl. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 13, 35), REGNAULT (*Ann. Pharm.* 27, 12). — In der Kälte scheint das Vitriolöl den Aether nicht umzuwandeln; aber in der Wärme erzeugt sich im Gemisch entweder Weinschwefelsäure oder Althionsäure oder Isäthionsäure, und bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich aus ihm schwefligsaures Gas, Vinegas und weinschwefelsaures Wein-

öl, während eine kohlige Masse bleibt, welche wohl der mit Weingeist erhaltenen ähnlich ist. Da die Weinschwefelsäure unter gewissen Umständen Weingeist liefert, so lässt sich hiernach aus Aether wieder Weingeist erhalten. HENNEL (*Pogg.* 14, 281). — Ein Gemisch aus gleichen Theilen Vitriolöl und Aether schwärzt sich bei 69°, wo es siedet, liefert Vinegas, kohlensaures Gas, Wasser, [weinschwefelsaures] Weinöl und Essigsäure, und lässt einen zuerst harzigen, dann kohligen Rückstand. BOULLAY (*J. Phys.* 80, 203). — 3 Th. Vitriolöl, mit 1 Th. Aether destillirt, liefern von Anfang an Weinöl, mit wenig Aether; bei 2 : 1 geht zuerst $^1/_3$ des Aethers unverändert über, hierauf wieder Weinöl, mit wenig Aether. — 4 Th. Vitriolöl mit 1 Th. Aether und 1 Th. Wasser gibt [weinschwefelsaures] Weinöl, von welchem das anfangs übergehende wegen Gehalts an wenig Aether auf dem Wasser schwimmt, während das später übergehende zu Boden sinkt. Auch entwickelt sich Wasser und schweflige Säure, und der Rückstand verdickt und verkohlt sich unter Aufschäumen. — Bei 2 Th. Vitriolöl, 1 Th. Aether und $^1/_2$ bis 1 Th. Wasser geht die Hälfte des Aethers unzersetzt über, worauf wieder Weinöl folgt. DESLAURIERS (*J. Pharm.* 2, 481). — Das Vitriolöl absorbirt in der Kälte den Dampf des Aethers, der sich durch behutsamen Wasserzusatz, so dass keine Erhitzung entsteht, wieder unverändert ausscheiden lässt; aber beim Erhitzen entsteht Weinschwefelsäure. MAGNUS (*Pogg.* 27, 386; auch *Ann. Pharm.* 6, 171). — Ein [vielleicht schon unter einiger Wärmeentwicklung erhaltenes] Gemisch von gleichen Theilen Vitriolöl und Aether zerfällt in der Ruhe in aufschwimmenden Aether, welcher eine Spur Weinschwefelsäure hält, und in eine untere von Vitriolöl, dem Weinschwefelsäure [und wohl auch Aether] beigemischt ist. Bei der Destillation des ganzen Gemisches geht erst, wenn sich schwefligsaures Gas und Vinegas entwickelt, auch weinschwefelsaures Weinöl über. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 39, 152; auch *Schw.* 55, 171). — Die sich beim Erhitzen von Vitriolöl mit Aether bis zu dem Puncte, dass sich Vinegas zu entwickeln anfängt, im Rückstande bildende Säure ist nicht Weinschwefelsäure, sondern Althionsäure. REGNAULT (*Ann. Pharm.* 25, 43). — Das Gemisch aus gleichviel Aether und Vitriolöl, auf 100° erhitzt, liefert bei der Sättigung mit Baryt gewöhnlichen weinschwefelsauren Baryt. GERHARDT (*Chim. org.* 1, 146). — Ein Gemisch aus Vitriolöl und Aether, auf 170° erhitzt, hält im Rückstande Isäthionsäure. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 15, 16).

10. Aether, mit *salzsaurem Gas* gesättigt, liefert bei der Destillation eine dem Chlorvinafer, C^4H^5Cl, ähnliche Flüssigkeit. SÜERSEN (*A. Gehl.* 5, 69). — Mit *Hydriodgas* gesättigter Aether zerfällt sogleich in eine obere blassgelbe und eine untere dunkelrothe Schicht, welche hydriodige Säure zu enthalten scheint. A. CONNELL (*Phil. Mag. J.* 18, 356).

11. Mehreren *schweren Chlormetallen* entzieht der Aether, besonders im Lichte, das Chlor theilweise oder ganz, und erleidet dadurch noch genauer zu erforschende Zersetzungen. — Die braungelbe Lösung des Chlor-Uranoxyduls in Aether setzt im Lichte alles Uran als grünes Einfachchloruran ab. GEHLEN. — Die gelbbraune Lösung von *Anderthalbchloreisen* in Aether entfärbt sich im Sonnenlichte in einigen Tagen, unter Bildung von Salzsäure und Ausscheidung sämmtlichen Eisens in Gestalt von Einfachchloreisen, wovon nichts gelöst bleibt. — Die Zersetzung erfolgt in der Sonne hinter farblosem und blauem, aber nicht hinter rothem Glase. A. VOGEL (*J. Pharm.* 1, 197). — Die Lösung von 1 Th. Anderthalbchloreisen in Aether von 0,73 spec. Gew. (der also ziemlich wasserfrei ist) scheidet in einer ganz damit gefüllten Flasche in der Sonne Tropfen aus, die sich auf dem Boden vereinigen und bald zu krystallischem gewässerten Einfachchloreisen erstarren, dem sich zuletzt eine kohlige Materie, leichtere graugrüne Flocken und kleine Mengen

von einem nicht in Wasser und Säuren und wenig in Aether löslichen Oele beimengen. Der darüber befindliche Aether ist nach hinreichender Wirkung der Sonne braunschwarz, durch reichlichen Gehalt an freier Salzsäure rauchend, zeigt sich eisenfrei, und zerfällt bei der Destillation in ein, mit einer Spur Einfachchloreisen gemengtes, schwarzbraunes, nicht in Wasser, Säuren und Weingeist lösliches Harz, das sich in kochender Kalilauge mit gelber Farbe löst, während eine mehr kohlige Materie ungelöst bleibt, — und in ein aus Salzsäure und Aether bestehendes Destillat, welches nach der Behandlung mit Kali den reinen Aethergeruch zeigt, also kein Chlorvinafer beigemischt hält. Fr. Jahn (*Ann. Pharm.* 19, 321). — Auch Kerner (*Ann. Pharm.* 29, 68) erhielt bei 1 Th. Anderthalbchloreisen und 4 Th. Aether Krystalle von salzsaurem Eisenoxydul, und beim Destilliren des darüber stehenden Aethers ein schwarzbraunes, eigenthümlich riechendes, leicht in Aether, nicht in Wasser, Weingeist und Terpenthinöl lösliches Harz, und ein Salzsäure-reiches Destillat. — Die Lösung des Anderthalbchloreisens in wasserhaltigem Aether, im Winter der Sonne und dem Tageslichte dargeboten, färbt sich zuerst, unter Absatz grüner Krystalle von gewässertem Einfachchloreisen, grasgrün, entfärbt sich endlich unter völligem Verlust des Eisens, dessen letzte Mengen sich in farblosen Krystallen absetzen, und ist jetzt in 2 Schichten zerfallen. Die untere, noch weiter zu untersuchende, ist chlorhaltig; die obere Schicht ist ein Gemisch von Aether, Aldehyd, Chlorvinafer und freier Salzsäure. Jonas (*N. Br. Arch.* 37, 36). — Aehnlich verhält sich die ätherische Lösung des Anderthalbchloreisens, wenn ihr Weingeist beigemischt ist, wie dieses bei der *Tinctura tonico-nervina* Bestuscheffii der Fall ist, nur wird durch den Weingeist ein Theil des erzeugten Einfachchloreisens gelöst erhalten. — Die Lösung von 1 Th. Anderthalbchloreisen in 4 Th. Aether und 2 Th. Weingeist, welche 0,85 spec. Gew. zeigt, setzt im Lichte Tropfen einer hellgrünen, zu Krystallen erstarrenden Flüssigkeit nieder, welche die Hälfte des angewendeten Anderthalbchloreisens betragen, und die darüber befindliche farblose, noch Einfachchloreisen haltende Flüssigkeit von nur noch 0,806 spec. Gew. gibt bei der Destillation ein Gemisch von Aether und viel freier Salzsäure, und, wie es scheint, auch von Chlorvinafer, während Harz bleibt, jedoch weniger, als bei Weglassung des Weingeists. Kerner. — Bei Luftzutritt färbt sich die entfärbte Flüssigkeit wieder gelb. — vgl. Landerer (*Repert.* 53, 80).

Die gelbgrüne ätherische Lösung des *Einfachchlorkupfers* entfärbt sich im Lichte durch Bildung von Halbchlorkupfer, welches bei Wasserzusatz niederfällt. Gehlen. — Auch diese Reduction erfolgt in einer blauen, nicht in einer rothen Glasflasche; die entfärbte Flüssigkeit gibt mit Ammoniak ein farbloses Gemisch. A. Vogel. — Die ätherische Lösung des *Aetzsublimats* setzt unter blauem, nicht unter rothem Glase weiße glänzende Krystallschuppen ab, welche neben Kalomel auch kohlensaures Quecksilberoxydul halten. A. Vogel (*J. Pharm.* 1, 196). — Die ätherische Lösung des *Dreifachchlorgolds* setzt im Lichte das Gold, oft im krystallischen Zustande, ab. Sage (*Scher. J.* 3, 106). — Auch auf die ätherische Lösung des *Zweifachchlorplatins* (s. diese) wirkt das Licht entfärbend, aber ohne Ausscheidung von Metall.

12. *Dreifachfluorchrom* löst sich in Aether zu einer gelben Flüssigkeit, welche bald den Geruch des Chlorvinafers entwickelt und eine dunkelgrüne Schicht von saurem flusssauren Chromoxyd absetzt, so dass die darüberstehende Flüssigkeit kein Fluor mehr enthält. Unverdorben.

13. Mehrere *schwere Metalloxyde* zersetzen den Aether durch Abgabe von Sauerstoff. — Aether mit Eisenoxyd zusammengestellt, wird allmälig sauer. N. E. Henry. — Die Lösung der Osmiumsäure in Aether lässt in 24 Stunden alles Osmium als Metall fallen. Berzelius. — Das Gemenge von 2 Th. Aether, 2 Th. Braunstein und 1 Th. Vitriolöl, gelinde erwärmt, erhitzt sich bis zum Kochen, wobei der meiste Aether unzersetzt übergeht, während ein Theil in Kohlensäure und Essigsäure zersetzt wird. Scheele. — 37 Th. (1 At.) Aether, mit 264 Th. (6 At.) Braunstein und 294 Th. (6 At.) Vitriolöl destillirt, liefern eine nach Weinöl riechende schwe-

felsaure [?] Flüssigkeit, aber keine Ameisensäure. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 188). — Bei der Destillation von Aether mit Chromsäure und Vitriolöl geht Essigsäure über. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 155).

14. Aetherdampf, durch erhitztes *Kalkkalihydrat* (Gemenge von Kalihydrat und Kalk) geleitet, liefert ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sumpfgas; der Rückstand hält kohlensaures Alkali, kein essigsaures oder ameisensaures. Vielleicht wurde das anfangs gebildete essigsaure Kali sogleich wieder in Kohlensäure und Sumpfgas zersetzt. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 155; auch *Ann. Pharm.* 35, 164; auch *J. pr. Chem.* 21, 376). — Lässt man mittelst einer zugespitzten Trichterröhre Aether durch den Tubulus in eine Retorte treten, worin Kalilauge im Kochen erhalten wird, so geht unter Absatz einer kohligen Materie Aether von sehr unangenehmem Geruch über. BOULLAY. Bei 4jährigem Hinstellen von Aether mit Kali, Kalk, Bittererde, Eisenoxydul, Eisen, Blei oder Zink entsteht ein wenig essigsaures Salz, welches aber wohl nicht von einer Zersetzung des Aethers, sondern von der des gewöhnlich beigemischten Essigvinesters abzuleiten ist. Hierbei ertheilen Kali und Kalk dem Aether einen widrigen Geruch. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 119).

15. Kalium und Natrium oxydiren sich in höchst reinem Aether nur sehr langsam, unter Wasserstoffgasentwicklung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 382). — Nachdem sich das Kalium mit einer Rinde von Kali überzogen hat, hört alle weitere Einwirkung auf. LIEBIG (*Pogg.* 31, 335). — Bei längerem Einwirken von Kalium oder Natrium entstehen krystallische Verbindungen von Aether mit den wasserfreien Alkalien, die sich an der Luft in essigsaure Salze verwandeln. Wirken die Metalle im Ueberschuss längere Zeit ein, so wird der Aether völlig zersetzt unter Bildung einer gelben undurchsichtigen Gallerte. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 103).

Verbindungen. Schüttelt man *Wasser* mit Aether, so bilden sich in der Ruhe 2 Schichten, von denen die obere Aether ist, der etwas Wasser enthält, die untere Wasser, welches $^1/_{10}$ ($^1/_{14}$ BOULLAY) Aether aufgenommen hat, dessen spec. Gew. 0,96 beträgt, und welches schon bei 39,4° kurze Zeit siedet, bis der geringe Aethergehalt verjagt ist. DALTON.

Der Aether mischt sich mit tropfbarer *Kohlensäure* nach jedem Verhältnisse. THILORIER. Bewirkt man die Verdichtung der Kohlensäure in einer Röhre, welche Aether enthält, so bilden sich Streifen in der Flüssigkeit, und sie wird bald milchig. Beim Oeffnen der Röhre entweicht die Kohlensäure unter heftigem Aufbrausen, und lässt mehr oder weniger unveränderten Aether zurück. MITCHELL (*Ann. Pharm.* 37, 358). — Bei gewöhnlichem Drucke absorbirt der Aether 2,17 Maafs kohlensaures Gas. SAUSSURE.

Der absolute Aether löst $^1/_{80}$ Th. *Phosphor*, den man in verkleinertem Zustande bei 20° damit schüttelt. Die Lösung riecht nach Phosphor, zeigt, auf siedendes Wasser getröpfelt, Entflammung, erzeugt in längerer Zeit, besonders im Lichte oder beim Erhitzen, Phosphorsäure, und lässt bei Zusatz von Weingeist Phosphor in Pulvergestalt fallen, dann noch mehr bei Zusatz von Wasser, während blofses Wasser nichts fällt. Gewöhnlicher Aether löst blofs $^1/_{240}$ Th. Phosphor. BRUGNATELLI (*Ann. Chim.* 24, 73), BUCHOLZ (*Theo-*

rie u. Praxis, Aufl. 2, 2, 293). — 1 Maafs Aether absorbirt 2 Maafs *Phosphorwasserstoffgas*. GRAHAM.

1 Th. *Schwefel* löst sich bei Mittelwärme schnell in 12,5 Th. Aether. Die farblose Lösung riecht nach Hydrothion, lässt beim Verdunsten den Schwefel, schwärzt Bleisalze, und löst sich in etwas geringerer Menge in Wasser auf, als reiner Aether, ohne Fällung des Schwefels. FAVRE (*A. Gehl.* 4, 227). — Der Aether absorbirt *schwefligsaures Gas*. — Das *Vitriolöl* mischt sich mit gleichviel oder weniger Aether unter Wärmeentwicklung; verhütet man diese, so erhält man ein farbloses Gemisch, welches beim Erwärmen rosenroth wird, und sich bei stärkerem zersetzt (IV, 539 bis 540). Fügt man zu diesem nach gleichen Theilen bereiteten Gemisch allmälig noch mehr Aether, unter Verhütung der Wärmeentwicklung, so lassen sich 2 Th. Aether und gröfsere Mengen mit 1 Th. Vitriolöl vereinigen, aber wenig Vitriolöl mit viel Aether unmittelbar zusammengeschüttelt, mischt sich nicht damit, sondern nimmt nur ein wenig Aether auf. BOULLAY. — Ein Gemisch von 100 Th. Vitriolöl und 35 Th. Aether siedet erst bei 142° unter Entwicklung des Aethers. MITSCHERLICH (*Lehrb.* Aufl. 4, 1, 246). — Das Vitriolöl absorbirt begierig den Aetherdampf; befindet sich dieser in der Torricellischen Leere, so verschwindet er augenblicklich beim Hinzulassen von Vitriolöl. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 14, 148). — Schichtet man über 1 Maafs Vitriolöl 18 M. Aether, so verdoppelt das Vitriolöl sein Volum durch Aufnahme von Wasser aus dem Aether [und durch Aufnahme von Aether]; erst nach 24 Stunden zeigt die obere ätherische Schicht einigen Gehalt an Schwefelsäure. Auch bei starkem Schütteln von verdünnter Schwefelsäure mit Aether nimmt dieser kaum eine Spur von Schwefelsäure auf; bei längerem Zusammenstehen mehr, wird aber dann von reinem Aether getrübt. SIMON (*Pogg.* 41, 657). Der Aether nimmt beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure keine Säure daraus auf; aber beim Schütteln mit Vitriolöl ein wenig, die er jedoch beim Schütteln mit Wasser an dieses wieder abtritt. GUIBOURT (*N. J. Pharm.* 11, 91). vgl. ORFILA (*N. J. Pharm.* 11, 10). — Der Aether mischt sich leicht mit *Schwefelkohlenstoff*. Schüttelt man dieses Gemisch mit Phosphor, so lagert sich eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff unter den seines Schwefelkohlenstoffs beraubten Aether. BÖTTGER. — Der Aether löst etwas *Schwefelphosphor* zu einer Flüssigkeit, welche, auf der Hand verdunstend, sehr lebhaft, gleichsam flammend, leuchtet, und welche nicht durch Wasser gefällt wird. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 359).

Der Aether löst *Iod* mit brauner Farbe. Die Lösung leitet etwas die Elektricität. SOLLY. — Er löst leicht die *Ueberiodsäure*. BENCKISER.

Er löst *Brom* mit hyacinthrother Farbe (IV, 538). Die Lösung leitet die Elektricität, doch nicht so gut wie wässriges Brom. SOLLY.

Er absorbirt *salzsaures Gas*. ACHARD. Auch löst er sich in *wässriger Salzsäure*, ohne Chlorvinafer zu erzeugen, daher Wasser nichts abscheidet. BOULLAY.

Er absorbirt an der Luft 0,15 Maafs *Stickgas* ohne alles Sauerstoffgas. DÖBEREINER (*Gilb.* 72, 432). — Er absorbirt *Salpetergas* und in grofser Menge *Ammoniakgas*.

Der Aether bildet mit wasserfreiem *Kali* oder *Natron* Krystalle. Sie entstehen beim Einwirken von Kalium oder Natrium auf Aether (IV, 542). Auch beim Auskochen von GAY-LUSSAC's Pyrophor (durch Glühen von 1 Th. schwefelsaurem Kali mit 15 Th. Kienrufs erhalten) mit wasserfreiem Aether,

und Verdunsten der Flüssigkeit in trockner Luft erhält man Krystalle, frei von Schwefelkalium, an feuchter Luft zerfliefsend. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 104). — 1 Th. Kalihydrat braucht mehr als 25 Th. (nach CONNELL noch viel mehr) Aether zur Lösung. Diese ist gelblich, etwas schwerer als Aether, und schmeckt ätzend. BOULLAY. — Der Aether löst nicht Baryt, Strontian und Kalk.

Der Aether löst die krystallisirte *Chromsäure*, UNVERDORBEN. — Er löst mehrere *Schwefel-*, *Iod-*, *Brom-*, *Chlor-* und *Fluor-Metalle*, so wie *Sauerstoffsalze*, jedoch weniger und in geringerer Menge, als der Weingeist, und fällt daher viele aus ihrer wässrigen Lösung. (s. *Weingeist.*) — Er verschluckt reichlich das *Fluorsiliciumgas*, und erhält dessen Geruch. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 32). — Er gibt mit *Chloruranoxydul* eine gelbe Lösung. GEHLEN. — Er löst über $^1/_4$ salpetersaures Uranoxyd mit gelber Farbe. BUCHOLZ. Die Zersetzung dieser Lösungen im Lichte: (IV, 539 u. 540). — Er mischt sich mit *Fluorarsen* unter schwacher Wärmeentwicklung. In Glasgefäfsen wird das Gemisch gallertartig unter Absatz von arseniger Säure. UNVERDORBEN. — Mit *Zweifachchlorzinn* liefert er eine in federartigen Krystallen anschiefsende Verbindung, welche bei 80° destillirt. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 10). Es sind glänzende rhombische Tafeln, ohne Zersetzung verdampfbar, durch Wasser zersetzbar, leicht in Aether löslich. Sie halten 23,14 Proc. C, 4,95 H, 8,61 O, 29,18 Sn und 34,12 Cl; sind also: $2C^4H^5O,SnCl^2$. LEWY (*Compt. rend.* 21, 371; Ausz. *J. pr. Chem.* 37, 480). — Er löst reichlich das *Anderthalbchloreisen* mit braungelber Farbe, und entzieht dasselbe der wässrigen Lösung beim Schütteln gröfstentheils. Die Zersetzung im Lichte: (IV, 540). — Das *Einfachchloreisen* ist in Aether unlöslich; daher nimmt Aether beim Schütteln mit wässrigem Einfachchloreisen, falls die Luft abgehalten wird, nichts auf. JAHN (*Ann. Pharm.* 19, 321). — *Einfachchlorkobalt* löst sich in Aether sparsam zu einer himmelblauen, nicht durch das Licht zersetzbaren Flüssigkeit. GEHLEN. — *Halbchlorkupfer* löst sich in Aether sparsam ohne Farbe, *Einfachchlorkupfer* ebenfalls nicht reichlich, mit hell gelbgrüner Farbe GEHLEN. (IV, 541). — 1 Th. *Einfachiodquecksilber* löst sich in 77 Th. Aether. SALADIN (*J. Chim. méd.* 7, 530). — Das *Einfachbromquecksilber* löst sich sehr reichlich. BALARD. — 1 Th. *Einfachchlorquecksilber* löst sich in 2,9 Th. Aether, derselbe sei kalt oder warm, J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 359), in 4 Th., KARLS, in 4,1 Th., N. E. HENRY. Der Aether entzieht dasselbe der wässrigen Lösung. ORFILA. Er entzieht beim Schütteln dem Wasser um so mehr Aetzsublimat, je concentrirter die Lösung ist. Der Lösung von 1 Th. Sublimat in 20 Th. Wasser entzieht ein gleiches Volum Aether 0,7 Th.; die übrige wässrige Lösung nochmals mit ihrem gleichen Volum frischen Aethers geschüttelt, tritt nur noch 0,1 Th. ab. Die Lösung von 1 Th. Sublimat in 400 Th. Wasser verliert beim Schütteln mit 100 Th. Aether blofs 0,3 Th. Sublimat. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 13, 122). — Die gesättigte Lösung hat 1,08 spec. Gewicht und setzt im Lichte kein Kalomel ab. J. DAVY. vgl. jedoch (IV, 541). — Phosphor fällt aus der Lösung Kalomel und Quecksilber. FENGLER (*Repert.* 9, 359). — Der Aether löst das salzsaure *Dreifachchlorgold* (I, 667) leicht auf; mit wässrigem Chlorgold geschüttelt entzieht er das Chlorgold und schwimmt als eine gelbe Schicht über der entfärbten

wässrigen Flüssigkeit, oder senkt sich, mit mehr Chlorgold beladen, unter dieselbe. PROUST (*N. Gehl.* 1, 479). Die Zersetzung im Lichte: (IV, 541). — Der Aether löst leicht das *Zweifachchlorplatin;* die dunkelbraune Lösung trennt sich über Nacht in 2 Schichten, von denen die obere die gröfsere und blassere ist; im Sonnenlichte bleichen dieselben aus, und vereinigen sich wieder. GEHLEN (*N. Gehl.* 1, 480).

Der Aether mischt sich nach allen Verhältnissen mit *Holzgeist, Zweifachschwefelmethyl* und *Methylal;* er löst *Sulfoform, Iodoform* (1 Th. Iodoform auf 7 Th. Aether), *Bromoform, Einfachbromkohlenstoff, Chlormethylas, Chloroform* (leicht) und *Harnstoff* (höchst wenig), und absorbirt *Bromformafergas* (sehr sparsam), und *Chlorformafergas* (reichlicher).

Er absorbirt 5 Maafs *Cyangas*, GAY-LUSSAC, mischt sich mit *Blausäure* zu einer schon bei der Wärme der Hand kochenden, bei längerem Aufbewahren nicht zersetzbaren Flüssigkeit, ITTNER, mischt sich mit *Schwefelcyanformafer* nach allen Verhältnissen, löst die *Ueberschwefelblausäure,* das *Hydranzothin* und das *Iodcyan.*

Er löst den *Halbchlorkohlenstoff.*

Er absorbirt sein gleiches Maafs *Vinegas* und entwickelt davon die Hälfte bei Zusatz von viel Wasser. FARADAY.

Von den noch zu betrachtenden organischen Verbindungen nimmt der Aether vorzugsweise die an Kohlenstoff und Wasserstoff reicheren und an Sauerstoff ärmeren auf, daher vorzüglich flüchtige Oele, Harze, Fette, Alkohole, die Afer und Ester der Vine- und Myle-Reihe; das Aceton und Lignon, die Sauerstoff-ärmeren Säuren und viele von deren Salzen, sogar solche, die sich nicht in Wasser lösen, ferner Gerbstoff, viele Farbstoffe und die meisten Alkaloide.

Weingeist. $C^4H^6O^2 = C^4H^4,H^2O^2$.

TH. SAUSSURE. Zusammensetzung. *J. Phys.* 64, 316; auch *N. Gehl.* 4, 48; auch *Gilb.* 29, 118 u. 268. — *Ann. Chim.* 89, 273; auch *J. Phys.* 78, 115; auch *A. Tr.* 25, 2, 384.

GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 95, 311.

JEAN DUMAS u. POLYDORE BOULLAY. Zersetzung durch Schwefelsäure. *Ann. Chim. Phys.* 36, 294; auch *J. Pharm.* 14, 1; auch *Schw.* 52, 75; auch *Pogg.* 12, 93.

HENNELL. Zersetzung durch Schwefelsäure. *Phil. Transact.* 1828, 365; auch *Ann. Chim. Phys.* 42, 77; auch *Pogg.* 14, 233; auch *N. Tr.* 21, 224.

SERULLAS. Zersetzung durch Schwefelsäure. *Ann. Chim. Phys.* 39, 152; auch *Schw.* 55, 147; auch *Pogg.* 15, 20.

DUFLOS. *Kastn. Arch.* 12, 129; 14, 291.

KUHLMANN. Zersetzungen und Verbindungen. *Ann. Pharm.* 33, 97 u. 192.

LIEBIG. Zersetzung durch Chlor. *Ann. Pharm.* 1, 182; auch *Pogg.* 24, 243. — Aethertheorie. *Ann. Pharm.* 9, 1; auch *Pogg.* 31, 320. — Aetherbildung. *Ann. Pharm.* 23, 39; 30, 129. — *Handwörterb.* 1, 110.

MAGNUS. Zersetzung durch Schwefelsäure. *Pogg.* 27, 367.

H. ROSE. Aetherbildung. *Pogg.* 48, 463.

ARTHUR CONNELL. Zersetzung durch Elektricität. *Transact. of the Roy. Soc. of Edinb.* 13, 315; auch *J. pr. Chem.* 5, 168; Ausz. *N. Ed. Phil. J.* 19, 159; Ausz. *Pogg.* 36, 487. — *Transact. of the Roy. Soc. of Edinb.* 14, 159. — *Phil. Mag. J.* 18, 47, 241 u. 353; auch *J. pr. Chem.* 25, 275 u. 279.

ZEISE. Zersetzung durch Chlorplatin. *Pogg.* 21, 497 u. 542.
MASSON. Zersetzung durch Chlorzink. *Ann. Chim. Phys.* 69, 225.
R. F. MARCHAND. *J. pr. Chem.* 15, 1.
GRAHAM. Krystallische Verbindungen des Weingeists. *Phil. Mag. Ann.* 4, 265 u. 331; auch *Schw.* 55, 180; auch *Repert.* 34, 426; Ausz. *Pogg*, 15, 150.

Alkohol, Weinalkohol [Lenevine]; Alkohol Vini, Spiritus Vini; Alcool, Esprit de vin.

Geschichte. Die gegohrenen Getränke, wie Wein und Bier, sind seit den ältesten Zeiten bekannt. Die Griechen und Römer kannten nicht das Verfahren, den Weingeist davon abzuscheiden, dessen sich die nordischen Völker früher bedient zu haben scheinen. ALBUCASIS lehrte im 12. Jahrhundert die Gewinnung des Weingeistes aus Wein; RAIMUND LULLIUS im 13. Jahrhundert entwässerte ihn zuerst durch kohlensaures Kali theilweise, hierauf LOWITZ völlig; STAHL erklärte ihn für ein leichtes, mit Säure und Wasser verbundenes Oel, JUNKER für mit Säure und Wasser verbundenes Phlogiston; LAVOISIER zeigte seine eigentliche Zusammensetzung, die durch SAUSSURE genau quantitativ erforscht wurde.

Bildung. Blofs durch die *geistige Gährung*, d. h. durch die Zersetzung, welche Zucker in Berührung mit Ferment und Wasser bei einer gewissen Temperatur erleidet, und bei der er sich in Weingeist und sich entwickelnde Kohlensäure verwandelt. s. *Weingährung.*

Darstellung. I. Des *wässrigen.* — Man destillirt die Flüssigkeiten, in denen die weinige Gährung vor sich gegangen ist, wie Wein, Bier, Branntweingut, bis das Uebergehende keinen Weingeist mehr enthält. Das Destillat, welches noch sehr viel Wasser enthält, *Lutter*, nochmals destillirt, bis blofs Wasser übergeht, liefert den *Branntwein;* dieser wird durch nochmalige theilweise Destillation in *rectificirten Weingeist* verwandelt, dieser durch die gleiche Behandlung in *höchstrectificirten.* Da nämlich der Weingeist leichter verdampfbar ist, als das Wasser, so geht er zuerst über, und der Rückstand der Destillation ist Wasser, nebst etwas Essigsäure und Fuselöl.

Neuerdings wird, nach dem Vorgange von ED. ADAM (*Gilb.* 32, 129), gleich bei der ersten Destillation des Weins oder des Branntweinguts sehr starker Weingeist dargestellt, indem man in einem sehr zusammengesetzten kupfernen Apparate die sich aus dem ersten Gefäfse, welches allein erhitzt wird, entwickelnden Dämpfe in mehrere andere Gefäfse leitet, welche, von der Destillirblase an mit einer immer weingeistreicheren, von der vorigen Destillation herrührenden Flüssigkeit theilweise gefüllt sind, und von welchen die letzten leer sind, so dass in den ersten sich vorzugsweise Wasserdampf verdichtet, und dagegen ein immer wasserärmerer Weingeistdampf in die folgenden Gefäfse gelangt, welcher, nachdem er sämmtliche Gefäfse durchströmt, und den meisten Wasserdampf abgesetzt hat, im Kühlrohr verdichtet wird. s. HERMBSTÄDT *Kunst, Branntwein zu brennen.* Berlin. — Um im Kleinen aus weingeistarmen wässrigen Flüssigkeiten gleich bei der ersten Destillation einen starken Weingeist zu erhalten, koche man sie, der ADAM'schen Methode gemäfs, in einem Kolben, auf welchem mittelst Korks eine Glasröhre befestigt ist. Diese steigt 2 Zoll lang senkrecht, dann 3 Fufs lang, nur wenig vom Horizontalen abweichend aufwärts, hierauf 2 Fufs lang schwach abwärts, ist hier mit feucht gehaltenem Papier umgeben, und leitet in einen erkälteten, als Vorlage dienenden Kolben. GM.

Dem Weingeist pflegen kleine Mengen von *Essigsäure* und verschiedene Arten von *Fuselöl* beigemischt zu sein, welche ihm den besondern, je nach seinem Ursprung wechselnden Beigeruch, den *Fuselgeruch* ertheilen. — Die Essigsäure bleibt als weniger flüchtig nebst einem grofsen Theil des Fuselöls schon bei den wiederholten Destillationen gröfstentheils im Rückstand, und

die letzten Mengen der Säure lassen sich dem Weingeist durch Destillation über wenig kohlensaures Kali oder Asche leicht entziehen. Aber die verschiedenen Arten des Fuselöls (Kartoffelfuselöl, Fuselcampher, Oenanthäther und wohl noch andere) lassen sich nur schwierig vollständig beseitigen. Für die *Entfuselung* des Weingeists dienen folgende Verfahrungsweisen:

1. Man destillirt den Weingeist unter Zusatz von etwas Wasser, fängt das erste, fuselfreiere, Destillat für sich auf, und unterwirft dieses noch einigemal derselben gebrochenen Destillation mit Wasser. Denn das Fuselöl geht, wegen seiner geringeren Flüchtigkeit, vorzugsweise zuletzt über, und gibt, wenn fast aller Weingeist über ist, ein trübes Destillat, weil es in dem jetzt zu wasserreichen Weingeist nicht mehr vollständig gelöst erhalten wird. Hierbei müssen Helm und Kühlrohr nach jeder Destillation gereinigt werden, sonst würde das in ihnen abgesetzte Fuselöl gerade den zuerst übergehenden Weingeist der folgenden Destillation sehr fuselig machen. Diese Reinigung kann in einem dem ADAM'schen ähnlichen Apparate durch eine einmalige Destillation ausgeführt werden.

2. Man stellt Weingeist von 60 bis 80 Proc. mit Holzkohlenstaub unter öfterem Schütteln einige Tage lang hin, und rectificirt ihn nach dem Decanthiren von der Kohle. Diese, für sich mit etwas Wasser destillirt, liefert noch einen unreinen Weingeist, weil die Kohle bei der Destillationshitze wieder einen Theil des aufgenommenen Fuselöls entlässt. Je weicher die Holzhohle, desto wirksamer ist sie. 1 Th. Fichten-Meilerkohle ist so kräftig, wie 4 Th. Eichenkohle und wie 7 Th. Knochenkohle. LÜDERSDORFF, GIESEKE (*N. Br. Arch.* 28, 339). Beim Weinbranntwein ist die Knochenkohle der Holzkohle vorzuziehen. STICKEL (*Repert.* 58, 91).

3. Man destillirt schwachen Weingeist über Mandelkleie. MAYR (*Br. Arch.* 32, 249). Süfses Mandelöl, oder gestofsene süfse Mandeln, früher empfohlen, sind zu kostbar.

4. Man destillirt ihn über Eichenholzspäne mit etwas Milch und Salz. SCHÜTZ (*Repert.* 15, 275).

5. Man destillirt 256 Th. eines Gemisches von gleichviel Branntwein und Wasser über 1 Th. *Magnesia alba*. ZANON (*Repert.* 57, 131). Sehr gut, nur muss man den Weingeist mit der Magnesia, am besten mit der gebrannten, unter Schütteln einige Zeit hinstellen, und ihn dann vor der Destillation davon abfiltriren. PFEFFER (*Repert.* 65, 95).

6. Man destillirt den Weingeist über Aetzkali, am besten unter Zusatz von Kohlenstaub. GÖBEL (*Schw.* 63, 225). Ist dienlich bei Kartoffel- und Korn-Branntwein, nicht bei Weinbranntwein. STICKEL.

7. Man filtrirt den Weingeist durch eine Schicht von gepulvertem gebrannten Kalk. FICINUS (*J. pr. Chem.* 8, 410).

8. Man destillirt den Branntwein über wenig Chlorkalk. Auf 1 Th. Bleichpulver, zuvor mit Wasser zum Brei zerrieben, ungefähr 664 Th. Branntwein, erst nach 24 bis 48 Stunden zu destilliren. Bei zu wenig Chlorkalk bleibt Fuselöl unzerstört, bei zu viel gehen Zersetzungsproducte des Weingeists durch den Chlorkalk mit über. ZEISE (*N. Tr.* 7, 1, 145). Der Rückstand riecht noch nach Fusel, daher darf die Destillation nicht zu lange fortgesetzt werden. SCHWACKE (*Br. Arch.* 38, 202). Der Chlorkalk dient auch zum Entfuseln des Weinbranntweins, bei welchem die übrigen Mittel, mit Ausnahme der Kohle, nichts nützen. STICKEL.

9. Man destillirt den Branntwein über wenig mineralisches Chamäleon (*J. Chim. méd.* 8, 568). An die Stelle des Fuselgeruchs tritt ein anderer, übrigens nicht unangenehmer Geruch. HOPFF (*Repert.* 56, 67). — vgl. noch DÖBEREINER (*Jahrb. d. pr. Pharm.* 6, 93).

Den Fuselgehalt des Weingeists erkennt man durch den Geschmack, besonders nach dem Verdünnen mit viel Wasser; durch den Geruch, besonders beim Reiben zwischen der Hand oder beim theilweisen Abbrennenlassen. — Fuselfreier Weingeist, mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt, muss in der Sonne wasserhell bleiben; fuseliger Weingeist und Weinbranntwein röthet sich schwach, der aus Frucht- und Kartoffel-Branntwein stark. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 15, 100). — Dampft man die Lösung von 1 Th. Kalihydrat in wenig Wasser mit 160 Th. fuseligem Branntwein oder Weingeist nach dem

Zusammenschütteln langsam auf 15 Th. ab, und mischt diesen Rückstand in einer verschlossenen Flasche mit 15 Th. verdünnter Schwefelsäure; so entwickelt sich beim Kartoffelbranntwein ein Dunst von sehr ekelerregendem Geruch, beim Einathmen Zusammenschnürung des Schlundes, Kopfweh und Schwindel verursachend; beim Kornbranntwein ein Dunst von widrigem, dem des Sauerteigs etwas ähnlichem Geruch und ähnlicher, nur schwächerer Wirkung, und beim Rum, Arrak und Weinbranntwein zeigen sich andere, immer specifische Gerüche, und so lässt sich der Ursprung eines jeden nicht völlig entfuselten Weingeists erkennen, auch wenn er bei der gewöhnlichen Untersuchung keinen besonderen Geruch mehr zeigt. Selbst die verschiedenen Weine geben beim Abdampfen mit Kali und Behandeln mit Schwefelsäure verschiedene Gerüche, durch welche sie unterschieden werden können. Göbel (*Schw.* 63, 225).

II. Des *entwässerten* oder sogenannten *absoluten Weingeists.* Durch blofse theilweise Destillation, sie möge auch noch so oft wiederholt werden, lässt sich der Weingeist nicht von allem Wasser befreien; denn wiewohl der Weingeist schon bei 78° kocht, so nimmt sein Dampf durch Adhäsion eine dieser Temperatur entsprechende Menge Wasserdampf in sich auf (I, 235). Der durch wiederholte Rectification erhaltene höchstrectificirte Weingeist oder gewöhnliche Alkohol hat daher noch ein spec. Gew. von 0,820 bis 0,830. Die vollständige Entwässerung gelingt nach einer der folgenden 3 Weisen:

1. Man destillirt den höchstrectificirten Weingeist über fixe Stoffe, welche das Wasser fest zurückhalten.

Bei dieser Destillation wende man statt der Retorte eine Blase mit Helm und Kühlrohr an (Schrader *N. Tr.* 1, 165), oder im Kleinen einen Kolben mit gebogenem langen Glasrohr (*App.* 51), damit Nichts überspritze. — Es wird bei diesem Verfahren, namentlich bei Anwendung von kohlensaurem Kali oder Chlorcalcium, die Natur des Weingeists nicht verändert, und kein Aether erzeugt. Saussure.

a. *Kohlensaures Kali.* Man schüttelt höchstrectificirten Weingeist mit geglühtem kohlensauren Kali, welches unter dem Weingeist eine wässrige Lösung bildet, oder wenigstens klebrig wird, giefst den Weingeist, dessen Dichte nur noch 0,815 beträgt, hiervon in ein Destillirgefäfs, welches die doppelte Menge von gepulvertem frischgeglühten kohlensauren Kali hält, und destillirt nach 24 Stunden $^2/_3$ des Weingeists ab. Lowitz (*Crell. Ann.* 1796, 1, 195).

b. *Chlorcalcium*, geschmolzen, oder fast bis zum Schmelzen erhitzt. Man digerirt im Destillirgefäfs gleiche Theile Chlorcalcium und Weingeist von 0,830 bis 0,835 unter Schütteln bis zur Lösung, giefst den hierbei übergegangenen Weingeist zurück, und destillirt dann die Hälfte des Weingeists ab. Richter (*Crell Ann.* 1796, 211; *N. Gegenst.* 8, 67). — Der Rückstand dient, um frischen Weingeist theilweise zu entwässern. Will man endlich die letzten Mengen des Weingeists aus dem Rückstande wieder gewinnen, so destillirt man ihn unter Zusatz von Wasser. — Einmalige Destillation über Chlorcalcium liefert noch keinen absoluten Weingeist; man destillire daher 4 Th. höchstrectificirten Weingeist mit 3 Th. Chlorcalcium, bis 3 Theile übergegangen sind, destillire diese 3 Th. Geist von 0,80 spec. Gew. über $2^1/_4$ Th. Chlorcalcium, so langsam, dass alle 2 Secunden ein Tropfen fällt, bis 2 Th. absoluter Weingeist von 0,795 bei 15,5° übergegangen sind. Auch arbeite man nur mit kleinen Mengen; bei grofsen entwickelt das am Boden stärker erhitzte Chlorcalcium wieder sein Wasser. Graham (*Schw.* 55, 180). — Wenn man 89-procentigen Weingeist mit geschmolzenem Chlorcalcium sättigt, und dann nur $^1/_3$ des Weingeists abdestillirt, dieses Destillat so lange mit kleinen Mengen von durch Hitze entwässertem Kupfervitriol in einem verschlossenen Gefäfse schüttelt, und hinstellt, als sich dieselben noch blau fär-

ben, und hierauf destillirt, so erhält man völlig wasserfreien Weingeist. CASORIA (*J. Chim. méd.* 22, 461).

c. *Gebrannter Kalk.* Entwässert den Weingeist bei der Destillation völlig, aber das Destillat hält etwas Kalk. DUBUC (*Ann. Chim.* 86, 314; auch *Schw.* 19, 392; auch *Gilb.* 46, 187). Selbst wenn man den mit Kalk dargestellten absoluten Weingeist noch 4mal rectificirt, so bleibt er kalkhaltig und lässt beim Verdunsten einen weifsen krystallischen Rückstand von Kalk. BOUTIGNY (*J. Chim. méd.* 9, 579). [Doch wohl nur mechanisch herübergerissen.] — Der Kalk liefert zwar absoluten Weingeist, welcher jedoch einen brenzlichen Geruch hat, und ätherhaltig ist [?], daher sein spec. Gew. bei 15,5° statt 0,795 blofs 0,794 beträgt. GRAHAM. — Man muss den gebrannten Kalk mit dem Weingeist erst 3 Tage bei 30 bis 40° zusammenstellen, wobei er zu Kalkhydrat zerfällt, wenn er alles Wasser entziehen soll. Ein Th. 91-procentiger Weingeist braucht etwas über 1 Th. gebrannten Kalk, um nach einigen Tagen bei der Filtration Weingeist von 99,2 Proc. und bei langsamer Destillation im Wasserbade mit der Kalkmasse absoluten Weingeist zu liefern. Zuletzt geht wasserhaltender Weingeist über, und bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade erhält man allen Weingeist wieder. Weingeist von 94 Proc. braucht blofs $^5/_8$ Th. Kalk und von 97 Proc. blofs $^5/_{16}$ Th. War der Weingeist zuvor gut entfuselt, so erhält er durch den Kalk keinen unangenehmen Beigeruch. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 25, 1; auch *Ann. Pharm.* 30, 356; auch *J. pr. Chem.* 17, 91). — Bei dieser Entwässerung durch Kalk wird die Hälfte des Weingeists vom Kalk selbst bei 130° zurückgehalten, lässt sich aber bei der Destillation mit Wasser wieder erhalten. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 23, 34). — Den Beigeruch, welchen der Weingeist bei der Destillation über Kalk zu erhalten pflegt, entfernt NÖLLE (*N. Br. Arch.* 31, 184) durch Rectification über trocknen Holzkohlenstaub und wenig krystallisirte Tartersäure, welche den übergerissenen Kalk zurückhält.

d. *Essigsaures Kali.* Man digerirt 2 Th. Weingeist von 36° Bm. mit etwas über 1 Th. geschmolzenem essigsauren Kali bis zur Lösung, und zieht dann $^2/_3$ des Weingeists über, welcher bei 12,5° 0,8002 spec. Gew. oder 44° Bm zeigt. Bei weiterem Erhitzen erhält man wässrigen Weingeist, dann Wasser, und es bleibt wieder geschmolzenes essigsaures Kali, welches nach dem Erkalten wieder mit frischem Weingeist digerirt und destillirt wird, u. s. w. Der so erhaltene Weingeist von 0,8002 spec. Gew. wird durch nochmalige Destillation über essigsaures Kali in Weingeist von 46° Bm verwandelt. DESTOUCHES (*Bull. Pharm.* 1, 19).

Auch durch Destillation über *Kalihydrat*, *Natronhydrat* oder *Chlorkalium* lässt sich der Weingeist ganz, und durch Destillation über gebrannten *Gyps*, entwässertes *Glaubersalz*, *Kochsalz* oder gebrannten *Alaun* gröfstentheils entwässern, doch hält das Destillat immer ein wenig von diesen Salzen. DUBUC. [Wohl mechanisch übergerissen.]

2. Man stellt den wasserhaltigen Weingeist unter einer ausgepumpten Glasglocke neben einen wasserbegierigen Körper.

a. Bei Anwendung von *Chlorcalcium* verstärkt sich der Weingeist auf diese Weise in 4 Tagen um 5 bis 8° Bm, und bei wiederholter Erneuerung des Chlorcalciums lässt er sich bis auf 40 und 42° Bm bringen. PAJOT DESCHARMES (*Ann. Chim. Phys.* 29, 328; auch *N. Tr.* 12, 1, 302).

b. Bei 4 Unzen Weingeist von 0,827 spec. Gew. und 9 Unzen zerstofsenem *gebrannten Kalk*, der in einer Schale ausgebreitet ist, sind im Sommer 5, im Winter 8 Tage nöthig, um das spec. Gew. bis auf 0,796 bei 15,5° zu erniedrigen, und weiter geht es nicht. Vitriolöl oder Chlorcalcium lassen sich nicht anwenden, weil sie den Weingeist eben so gut, wie das Wasser absorbiren. GRAHAM. — Erneuert man hierbei den Kalk alle 8 Tage, so zeigt der Weingeist nach 4 Wochen bei 15,5° ein spec. Gew. von 0,795 und nach 12 Wochen von 0,7938, was bei 20° C 0,790 macht. A. CONNELL (*N. Ed. phil. J.* 19, 162; auch *J. pr. Chem.* 5, 205).

3. Man bietet wasserhaltigen Weingeist erwärmter Luft in einer Thierblase dar, durch welche allmälig das Wasser verdunstet, bis

absoluter Weingeist zurückbleibt. SÖMMERRING. Das Weitere s. beim *wässrigen Weingeist.*

Je nach seinem Ursprunge lässt sich der Weingeist, wenigstens bei der Destillation über Chlorcalcium, verschieden leicht auf das spec. Gew. des absoluten Weingeists von 0,791 bei 20° herabbringen; während dieses beim Weinbranntwein leicht gelingt, liefert der Kornbranntwein einen Geist von höchstens 0,793 bis 0,792, woraus sich auf anhängende Unreinigkeiten (Fuselöl) schliefsen lässt. MEISSNER.

Der Weingeist ist völlig entwässert, wenn er, mit etwas weifsgebranntem Kupfervitriol in einem verschlossenen Gefäfse zusammengestellt, denselben nicht blau färbt. CASORIA.

Eigenschaften. Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit. Wird bei starker Kälte dickflüssig, aber nicht fest. Weingeist von 0,798 spec. Gew. durch starre Kohlensäure auf — 90° erkältet, wird ölartig und klebrig und bei 99° dem geschmolzenen Wachs ähnlich; aber Weingeist von 0,820° spec. Gew. erstarrt in dieser Kälte. MITCHELL (*Sill. amer. J.* 1840, 177; auch *Ann. Pharm.* 37, 356). HUTTON's erdichtete Angaben über das Gefrieren des Weingeists bei — 79° s. (*Schw.* 19, 301). — Spec. Gew. des Weingeists: 0,791 LOWITZ; 0,792 RICHTER; 0,791 bei 20°, oder 0,793 bei 17,5° MEISSNER; 0,7925 bei 18° DUMAS u. BOULLAY; 0,7996 bei 15° KOPP; 0,7938 bei 15,5°, 0,7928 bei 16,8° und 0,790 bei 20°, CONNELL. — Siedpunct: 78,41° bei 0,76 Meter Luftdruck, GAY-LUSSAC; 76° bei 0,745 M. DUMAS u. BOULLAY; 77,25° bei 26″ 7,8‴ YELIN; 78,6° R. F. MARCHAND; 78,8° bei 27″ 9,1‴, wenn ein Platindrath eingetaucht ist, von welchem aus die Blasen aufsteigen, KOPP. — Spannung des Dampfes nach URE s. (I, 234); nach DALTON: 0,56″ engl. Quecksilberhöhe bei 2,2° C; 1,51″ bei 17,8°; 4,07″ bei 35,5°; 11″ bei 55,5°; 29,7″ bei 78,3° und 80,2″ bei 104,5°. — Dampfdichte: 1,6133 GAY-LUSSAC, 2,1 DALTON. — Lichtbrechende Kraft des Weingeistdampfes (I, 90). — Der Weingeist leitet sehr wenig die Elektricität. Er hat den bekannten frischen Geruch und brennend zusammenziehenden Geschmack und berauschende Wirkung.

			SAUSSURE	DUMAS u. BOULLAY	URE von 0,812	MACAIRE u. MARCET von 0,820
4 C	24	52,18	51,98	52,37	47,85	48,8
6 H	6	13,04	13,70	13,31	12,24	11,3
2 O	16	34,78	34,32	34,61	39,91	39,9
$C^4H^6O^2$	46	100,00	100,00	100,29	100,00	100,0

	Maafs	Dampfdichte	Oder:	Maafs	Dampfdichte
C-Dampf	4	1,6640	Vine-Gas	1	0,9706
H-Gas	6	0,4158	Wasser-Dampf	1	0,6239
O-Gas	1	1,1093			
Weingeist-Dampf	2	3,1891		1	1,5945
	1	1,5945			

Wegen der Constitution des Weingeists vgl. das beim Aether Gesagte (IV, 530). Nach d. Handb. wird er entweder als Vine, C^4H^4, betrachtet, an welches sich 2 O und 2 H angelegt haben, ohne zu Wasser verbunden zu sein, oder vielleicht auch als C^4H^3O,H^3O (IV, 29 bis 32). Nach DUMAS u. BOULLAY ist er $C^4H^4 + 2Aq$; nach der Aethyltheorie ist er das Hydrat des Aethyloxyds $= C^4H^5,O + Aq$, hält also 1 At. gebildetes Wasser. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 70, 400) zieht die Formel vor: $C^4H^3O,H^2 + Aq$, wonach zum Aether, C^4H^3O,H^2, 1 At. Wasser getreten wäre.

Dass der Weingeist das Hydrat des Aethers oder Aethyloxyds ist, ergibt sich aus Folgendem: Stoffe, welche das Wasser oder dessen Bestandtheile begierig

aufnehmen, wie Fluorboron oder Chlorzink, verwandeln den Weingeist beim Erhitzen in Aether; andere Körper, wie Schwefelsäure, zersetzen das Aetherhydrat, indem sie sich dessen Aether aneignen. Der elektrische Strom entwickelt am —Pole Wasserstoffgas, durch Zersetzung des im Weingeist gebildet enthaltenen Wassers. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 9, 1; 19, 270; 23, 24). — Diese und ähnliche Gründe nöthigen jedoch nicht zur Annahme von gebildetem Wasser im absoluten Weingeist. Im Gegentheil spricht die, auch von MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 12) hervorgehobene Thatsache, dass man durch Lösen von Aether in Wasser keineswegs verdünnten Weingeist erhält, dagegen. H. ROSE (*Pogg.* 48, 468) vergleicht zwar den Aether mit einem geglühten Oxyd, welches beim Zusammenbringen mit Wasser auch kein Hydrat mehr bilde. Dieses bleibt aber im Wasser ganz unverändert; der Aether dagegen löst sich in Wasser. vgl. noch LAURENT (*Rev. scient.* 14, 333). Wäre der Weingeist ein Hydrat des Aethers, so müssten sich Stoffe, welche das Wasser begierig aufnehmen, gegen Weingeist und Aether übrigens auf dieselbe Weise verhalten. Aber wasserfreie Schwefelsäure bildet in der Kälte, aufser Isäthionsäure und wasserhaltender Schwefelsäure, mit Aether Weinöl, mit Weingeist keine Spur von diesem, sondern Carbylsulfat, $C^4H^4,4SO^3$. MAGNUS (*Pogg.* 47, 509).

Zersetzungen. 1. *Glühhitze.* Beim Durchleiten durch eine glühende Glas- oder Porcellanröhre liefert der Weingeistdampf Kohlenoxydgas, Wasser, Wasserstoffgas, Sumpfgas, Vinegas, Naphthalin, brenzliches Oel und Kohle. Je nach der Hitze und der Natur der Röhre, so wie der darin enthaltenen Stoffe sind die Producte verschieden. — Die genannten Producte können nach folgenden Gleichungen entstehen: Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Sumpfgas: $C^4H^6O^2 = 2CO + 2H + C^2H^4$. — Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Vinegas: $2C^4H^6O^2 = 4CO + 8H + C^4H^4$. — Wasserstoffgas und Aldehyd: $C^4H^6O^2 = C^4H^4O^2 + 2H$. — Bei stärkerem Glühen können das Sumpfgas und Vinegas Kohle absetzen, und auch kleine Mengen anderer Hydrocarbone, wie Naphthalin und Oel bilden, welche eine gröfsere Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten (IV, 39, oben).

Der Weingeistdampf zersetzt sich nicht bei 300° in einer mit Bimssteinstücken gefüllten Röhre, aber er gibt schon bei 220° Gas, wenn die Röhre Platinschwamm enthält. REISET u. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 290). — Weingeist, in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit oder ohne Chlorcalcium auf 240° erhitzt, bleibt unverändert. MAGNUS.

Weingeistdampf, durch eine leere glühende Glasröhre geleitet, liefert weder brenzliches Oel, noch Kohle, sondern (neben unzersetztem Weingeist) ein Gas von 0,436 spec. Gew., welches mit blasser, dem Weingeist ähnlicher Flamme verbrennt, welches mit Chlorgas im Dunkeln kein Oel des ölerzeugenden Gases absetzt, und welches durch ein Pfeifenrohr geleitet, auch kein Vinegas liefert. — Hält aber das Glasrohr Bruchstücke einer irdenen Pfeife, oder Alaunerde oder Kieselerde (Kalk, Bittererde, schwefelsaures Kali und Kohle sind unwirksam), oder wendet man ein irdenes Pfeifenrohr an, welches mit einem Glasrohr umgeben sein kann, so erhält man ein Gasgemenge, aus welchem Chlor im Dunkeln viel Vinegas zu Oel verdichtet, worauf der Gasrückstand auch nur mit bläulicher Flamme verbrennt. DEIMAN etc. (*Crell Ann.* 1795, 2, 312 u. 430).

Weingeistdampf, durch eine mit Glasstücken gefüllte Röhre geleitet, zersetzt sich nicht bei 130°, liefert aber bei dunkelm Rothglühen Aldehyd, Wasser und brennbares Gas. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 15, 7).

81,37 Gramm Weingeist von 0,832 spec. Gew. bei 17° (also noch 11,23 Gramm Wasser haltend), in Dampfgestalt langsam durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, liefert: *a.* in der Porcellanröhre abgesetzt: 0,05 Gr. Kohle; *b.* in der damit verbundenen, mit Eis umgebenen langen Glasröhre: 0,41 Gramm theils braunes flüssiges, theils in feinen Blättchen krystallisirtes Oel (Naphthalin, REICHENBACH); *c.* in der damit verbundenen tubulirten Vorlage: 17,24 Gr. farbloses Wasser, worin 0,65 Gr. unzersetzter Weingeist und 0,05 Gr. Essig-

säure; *d.* in der mit Wasser gesperrten Glocke, unter welche aus dem Tubulus der Vorlage ein Gasentwicklungsrohr leitet: ein Gasgemenge, im feuchten Zustande bei 11,25^c und 0,7257 Met. Luftdruck 87,07 Liter messend, und 60,25 Gr. wiegend. Dieses hält kein kohlensaures Gas, oder höchstens $\frac{1}{2}$ Procent, und 100 Maafs desselben verzehren beim Verpuffen mit Sauerstoffgas 122 Maafs Sauerstoffgas und erzeugen 81,15 M. kohlensaures. SAUSSURE. — Berechnet man hiernach, und nach den (IV, 212) angegebenen Regeln die Zusammensetzung des Gemenges, so hält es in 100 Maafs an Wasserstoffgas $100 - 81{,}15 = 18{,}85$; an Sumpfgas $\frac{(2 \,.\, 122) - 100}{3} = 48$; und an Kohlenoxydgas $81{,}15 - 48 = 33{,}15$. Das spec. Gew. eines Gemenges von 18,85 M. Wasserstoffgas, 48 M. Sumpfgas und 33,15 Kohlenoxydgas berechnet sich zu 0,601. SAUSSURE fand, dass 1 Liter des von ihm erhaltenen Gasgemenges im getrockneten Zustande bei 0° und 0,76 M. Luftdruck 0,75804 Gramm wog, woraus sich das spec. Gew. = 0,584 finden lässt, was mit obiger Berechnung ziemlich übereinstimmt.

Wasserhaltender Weingeist, durch eine schwach glühende Röhre geleitet, liefert nur wenig Naphthalin; aber absoluter, in einer weifsglühenden Röhre liefert viel Naphthalin in farblosen Nadeln und Blättchen, nebst viel braunem brenzlichen Oel. REICHENBACH (*Schw.* 61, 493).

vgl. noch PRIESTLEY (*Natur. Phil.* 3, 146) und VAUQUELIN (*Fourcroy Syst.* 8, 155), welcher schon die Naphthalinkrystalle als ein concretes flüchtiges Oel bezeichnete.

2. *Elektricität.* Wasserfreier Weingeist hält den Strom einer schwächeren galvanischen Batterie völlig auf, entwickelt aber im Kreise einer aus vielen Plattenpaaren bestehenden unter bedeutender Schwächung des Stroms, so dass die Magnetnadel nur wenig afficirt wird, am —Pol sehr langsam Wasserstoffgas; am +Pol wird kein Gas frei, sondern es bildet sich daselbst ein gelbes Harz, welches beim Verdampfen der Flüssigkeit zurückbleibt. CONNELL.

Bringt man in Weingeist von 0,790 spec. Gew. bei 20° als Elektroden 2 mit einander parallele Platinbleche, deren Flächen blofs $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$ Zoll von einander abstehen, und lässt den Strom einer Batterie von 216 4-zölligen Plattenpaaren einwirken, so entwickelt sich am +Pol kein Gas, und am —Pol höchst langsam Wasserstoffgas. — Bei Weingeist von 0,7928 spec. Gew. bei 18,9° brauchen die 2 Platinbleche nur $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{20}$, oft selbst nur $\frac{1}{10}$ Zoll von einander entfernt zu sein, um bei derselben Stärke des Stroms eine Wasserstoffgasentwicklung zu geben, die schon etwas bedeutender ist, aber in 1 Stunde doch nur 0,2 bis 0,3 C.Zoll beträgt. Der Weingeist kocht hierbei anfangs einige Zeit. Das entwickelte Gas ist reines Wasserstoffgas (nicht Vinegas, wie RITCHIE angab), nur mit etwas Luft gemengt, die vom Weingeist absorbirt gewesen war. Nach 1-stündiger Wirkung zeigt der Weingeist einen ätherartigen Geruch, und lässt, mit etwas Wasser verdunstet, wenig gelbes Harz. — Wirkt auf denselben Weingeist ein Strom von 72 4-zölligen Plattenpaaren ein, so dauert unter übrigens denselben Umständen die Gasentwicklung blofs 1 bis 2 Minuten, und der Weingeist erwärmt sich blofs, ohne ins Kochen zu kommen; und auch bei 50 Paaren zeigt sich noch ein schwacher Strom, jedoch nur 1 bis 2 Minuten lang. CONNELL.

Wirkt der Strom von 80 Plattenpaaren von 16 Quadratzollen mittelst 2 Platindräthe, welche $\frac{1}{10}$ Linie von einander entfernt sind, auf Weingeist von 0,789 spec. Gew. ein, so zeigen sich anfangs Funken, und es entwickelt sich am —Pol brennbares Gas, doch scheint der Weingeist unverändert zu bleiben. LÜDERSDORFF (*Pogg.* 19, 77).

Je wasserhaltiger der Weingeist ist, desto weniger hält er den Strom auf, und desto mehr entwickelt er am —Pole Wasserstoffgas; und bei gröfseren Wassermengen liefert er am +Pole auch Sauerstoffgas, welches aber zum Wasserstoffgas in einem sehr geringen Ver-

hältnisse steht. Zugleich scheinen hierbei Aldehyd, Essigsäure und andere Zersetzungsproducte zu entstehen.

Weingeist von 0,809 spec. Gew, entwickelt im Strom 80paariger Batterien am —Pole viel Gas, am +Pole nichts, und zeigt nach 8tägiger Einwirkung den Geruch nach Fönugrek und nach den Blumen der *Saponaria off.* und röthet Lackmus. — Weingeist von 0,818 bis 0,984 spec. Gew. entwickelt noch reichlicher Gas, blofs am —Pol, und riecht und schmeckt auffallend nach Salpetrig-Vinester; bei der Destillation liefert er ein stark nach Aether riechendes Destillat, vielleicht Sauerstoffäther [Aldehyd] haltend, und lässt Essigsäure. Besteht jedoch der positive Leiter aus Zink oder Blei, so oxydiren sich diese und der Weingeist wird nicht verändert. Lüdersdorff (*Schw.* 33, 622; ferner *Pogg.* 19, 77).

Wasserhaltiger Weingeist zeigt die Wasserstoffgasentwicklung schon in einem schwächeren elektrischen Strome, als absoluter, und ein Gemisch aus gleichen Maafsen Weingeist und Wasser entwickelt auch am +Pole ein Gas, jedoch höchst wenig. Aber Weingeist von 0,830 spec. Gew. zeigt in einem Strome von 50 Paar 4-zölliger Platten, wenn die 2 Platinbleche $^1/_{10}$ Zoll von einander entfernt sind, nur beim Erhitzen bis nahe zum Siedpunct eine geringe Gasentwicklung am —Pole. Connell.

Auch der Zusatz von Iod, Säuren, Alkalien, Iodmetallen, Chlormetallen und Sauerstoffsalzen vermehrt bedeutend die Zersetzbarkeit des Weingeists durch den elektrischen Strom, und es zeigen sich hierbei besondere Erscheinungen.

Iodhaltender Weingeist entwickelt im Strom einer Batterie von 50 2-zölligen Plattenpaaren am —Pol kein Wasserstoffgas. Connell.

Weingeist, welcher schweflige oder Schwefelsäure hält, nimmt im elektrischen Strom einen auffallenden Knoblauchgeruch an. Lüdersdorff. [Xanthonsäure?]

Kleine Mengen von Boraxsäure oder Arsensäure erleichtern die Zersetzung des absoluten Weingeists und Entwicklung des Wasserstoffgases am —Pol. Connell.

Ein Gemisch aus 2 Maafs Weingeist, 1 Maafs Wasser und wenig Phosphorsäure, in den Strom einer kleinen 16paarigen Batterie gebracht, deren Anode aus frisch geglühtem Platinschwamm besteht, liefert am —Pol reichlich Wasserstoffgas und am +Pol nur dann wenige Blasen Sauerstoffgas im Anfange, wenn dieser später in die Flüssigkeit getaucht wird; aber ein Platindrath, als Anode, statt des Platinschwamms, entwickelt Sauerstoffgas. Der Platinschwamm riecht nach dem Versuche nach Acetal; aufserdem scheinen Aldehyd, Essigsäure, Ameisen-Vinester und Essig-Vinester zu entstehen. Auch bei einem gröfseren Verhältniss des Wassers zeigt sich der Acetal-Geruch. — Ein Gemisch aus 2 Maafsen Weingeist, 1 M. Wasser und 1 M. Schwefelsäure verhält sich eben so. — Ein Gemisch aus gleichen Maafsen Weingeist und Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. gibt an beiden Elektroden kein Gas, wenn sie aus frisch geglühtem Platinschwamm bestehen; bei Anwendung von Platindräthen gibt blofs der negative Gas, der positive keines oder nur wenig. — Bei gleichen Maafsen Weingeist, Salpetersäure und Wasser entwickelt der negative Platinschwamm Wasserstoffgas, der positive Platinschwamm oder Platindrath gibt kein Gas. — Bei 1 Maafs Weingeist, 1 M. Wasser und 6 M. Salpetersäure liefert der negative Schwamm viel Gas; die Anode liefert, wenn sie Platinschwamm ist, kein Gas, wenn sie Platindrath ist, wenig, wenn sie Golddrath ist, mehr, und wenn sie Eisendrath ist, viel Sauerstoffgas. Also begünstigt das Platin die Einwirkung des nascirenden Sauerstoffs auf den Weingeist, das passive Eisen dagegen nicht. Schönbein (*Pogg.* 47, 563).

Ein Gemisch von Weingeist und Ammoniak zu gleichen Theilen wird im galvanischen Kreise in eine nicht mehr entzündliche Flüssigkeit von widrigem Geruch und bitterlichem Geschmack verwandelt, welche beim Verdunsten einen fettigen Rückstand lässt. Lüdersdorff.

Kalihaltender Weingeist liefert im galvanischen Strom am +Pol dasselbe

Harz [Aldehydharz], wie es auch beim Behandeln des Sauerstoffäthers mit Kali entsteht. DÖBEREINER (*Pogg.* 24, 609).

Weingeist von 0,790 spec. Gew., welcher für sich in einem Strome von 216 4-zölligen Plattenpaaren und einem Abstand der 2 als Elektroden dienenden 2 Platinbleche von $1/_{40}$ bis $1/_{30}$ Zoll sehr wenig Gas entwickelt, liefert schon mehr, wenn darin $1/_{10000}$ Kalihydrat gelöst ist; bei $1/_{1000}$ Kalihydrat entwickeln 72 4-zöllige Plattenpaare bei einem Abstand der Bleche von $1/_{20}$ Zoll in 10 Minuten $1/_2$ C.Zoll Wasserstoffgas; bei $1/_{200}$ Kalihydrat bringen sie den Weingeist einige Zeit ins Kochen, und liefern in 15 Min. 1 C.Zoll Wasserstoffgas (und nicht Vinegas). — Weingeist von 0,835 bis 0,840 spec. Gew., worin $1/_{100}$ Kalihydrat gelöst ist, gibt anfangs am +Pol ein wenig Sauerstoffgas, nur $1/_{19}$ des entwickelten Wasserstoffgases betragend. Mit dieser Wasserstoffgasentwicklung aus weingeistigem Kali ist verbunden der Absatz von kohlensaurem Kali an die Kathode und die Bildung von viel Harz, welches die Flüssigkeit erst heller, dann dunkler roth färbt, und durch Abdampfen des veränderten Weingeists, Lösen des Rückstands in Wasser und Zusatz von Salzsäure als ein Niederschlag erhalten werden kann. CONNELL.

Die Menge des aus, mit wenig Kalihydrat versetztem, absoluten Weingeist entwickelten Wasserstoffgases beträgt viel mehr, als dass es vom Wasser des Kalihydrats abgeleitet werden könnte. Selbst, wenn man in Weingeist von 0,7918 spec. Gew. bei 18,9° ein wenig Kalium löst (welches unter Austreiben von Wasserstoff aus dem Weingeist die Verbindung $C^4H^5KO^2$ bildet), so dass die Menge des im Weingeist gelösten Kaliums, als Kali gedacht, $1/_{266}$ des Weingeists beträgt, so entwickeln hieraus 72 4-zöllige Plattenpaare in 65 Min. 0,8 C.Zoll Gas, und bei $1/_{133}$ Kali 0,99 C.Zoll. Doch hört die Gasbildung nach 1-stündiger Wirkung bald ganz auf; sie lässt sich aber mehrmals erneuern, wenn man jedesmal wieder Kalium hinzufügt und die Säule frisch aufbaut. Auch bei Anwendung des Kaliums bildet sich am +Pol das Harz. Dieser Versuch mit Kalium beweist auf das Sicherste, dass der Weingeist aus seiner eigenen Substanz im elektrischen Strome Wasserstoffgas zu entwickeln vermag. CONNELL.

Leitet man denselben elektrischen Strom durch 2 Voltameter (*App.* 29); deren eines mit Schwefelsäure gesäuertes Wasser, das andere absoluten Weingeist hält, der durch etwas Kali, Boraxsäure, Iodkalium, Chlorcalcium oder salpetersauren Kalk leitender [zersetzbarer] gemacht ist, so entwickelt in gleicher Zeit die Kathode im Weingeist eben so viel oder fast eben so viel Wasserstoffgas, wie die im gesäuerten Wasser; z. B. 30 : 35; 32 : 34. CONNELL.

Die alkalischen Chlor- und Iod-Metalle werden in ihrer absolut weingeistigen Lösung viel schwieriger zersetzt, als in ihrer wässrigen, und liefern am —Pol Wasserstoffgas und Alkali [oder sogenanntes Aetheralkali, $C^4H^5KO^2$?] und am +Pol Chlor oder Iod, die sich der dort befindlichen Flüssigkeit beimischen (das Iod mit brauner Farbe) und weiter einwirken. — Bei Chlorcalcium (so wie bei salpetersaurem Kalk) bedeckt sich die Kathode mit Kalk, welcher als Nichtleiter bald den Strom unterbricht. — Bei Chlormagnium scheidet sich Bittererde als eine durchsichtige Krystallschicht ab, dem natürlichen Bittererdehydrat ähnlich. CONNELL. [Sollten diese Absätze nicht vielmehr $C^4H^5CaO^2$ und $C^4H^5MgO^2$ sein?] — Bringt man die Lösung von 1 Th. Iodkalium in 40 Th. absolutem Weingeist in eine Schale, welche mit dem —Pol und mittelst zweier Amianthdochte mit 2 mit Wasser gefüllten Schalen verbunden ist, in deren letzte der +Drath taucht, so entwickeln beide Pole Gas; die erste Schale wird alkalisch reagirend, die 2 andern sauer, und in der letzten scheidet sich Iod mit brauner Färbung der Flüssigkeit ab, welches später durch secundäre Wirkung mittelst des auftretenden Sauerstoffs zum Theil in Iodsäure übergeht. CONNELL. [Das Kalium und der Wasserstoff des Wassers bewegen sich gegen den —Pol, das Iod und der Sauerstoff des Wassers gegen den +Pol; das Kalium zersetzt am —Pol den Weingeist in Wasserstoffgas und $C^4H^5KO^2$; der Sauerstoff des Wassers entwickelt sich am +Pol; indem Iod an der Gränze zwischen der ersten und zweiten Schale Wasserstoff des Wassers aufnimmt, dessen Sauerstoff gegen den +Pol wandert, entsteht Hydriod in der mittleren, und indem es weiter zum +Pol fortgeschoben wird,

auch in der positiven Schale; endlich gelangt mit Wasserstoff verbundenes Iod an den +Pol, wird hier ausgeschieden und theilweise durch den dort entwickelten Sauerstoff zu Iodsäure oxydirt.] — CONNELL beschreibt noch mehrere ähnliche Versuche mit weingeistigem Iodkalium, Hydriod und Chlorcalcium, durch welche Er zu beweisen sucht, dass immer blofs das Wasser *direct* zersetzt wird, namentlich in der ersten Schale das Wasser, welches Er im absoluten Weingeist gebildet annimmt. — Die Lösung des salpetersauren Kalks in absolutem Weingeist liefert am —Pol Wasserstoffgas und Kalk [oder $C^4H^5CaO^2$?] und am +Pol Salpetersäure, aber kein Gas, — Die des salpetersauren Zinkoxyds liefert am —Pol weniger Wasserstoffgas nebst Zink und Zinkoxyd [oder $C^4H^5ZnO^2$?]. CONNELL.

Da der Aether nicht durch den elektrischen Strom zersetzt wird, wohl aber der wasserfreieste Weingeist, so schliefst CONNELL, der Weingeist halte gebildetes Wasser, sei ein Hydrat des Aethers; der aus diesem Wasser entwickelte Sauerstoff werde am +Pol nicht frei, sondern wirke zersetzend, Harz bildend auf den dort befindlichen Weingeist. Es kann aber auch der Weingeist, in welchem man kein gebildetes Wasser anzunehmen braucht, zerfallen in Wasserstoffgas am —Pol und in einen dehydrogenirten Weingeist, etwa Aldehyd, wofür die Versuche von LÜDERSDORFF sprechen, am +Pole; dieser kann dann bei Gegenwart von Wasser durch den sich daraus entwickelnden Sauerstoff in Essigsäure, und bei Gegenwart von Kali in Aldehydharz verwandelt werden.

Noch schwerer, als reiner absoluter Weingeist, wird die Lösung des Gummilacks darin zersetzt. HISINGER u. BERZELIUS.

3. *Verbrennung.* Der Weingeist verbrennt, durch einen elektrischen Funken oder flammenden Körper entzündet, an der Luft mit matter blauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Bei erschwertem Luftzutritt setzt er nicht leicht Rufs ab, der absolute jedoch eher, als der wässrige. SAUSSURE. Das erzeugte Wasser beträgt mehr als der verbrannte Weingeist, was schon älteren Chemikern auffiel; denn 46 Th. Weingeist halten 6 Th. Wasserstoff, welche 54 Th. Wasser liefern. Im verdichteten Wasser fand SAUSSURE Spuren von Ammoniak, Essigsäure, Kali und Kalk. Letztere sind von zufälligen Verunreinigungen herzuleiten; die Essigsäure vielleicht von einer unvollkommenen Verbrennung des Weingeists, das Ammoniak vielleicht vom Stickstoff der Luft, welcher sich mit einem Theil des Wasserstoffs im Weingeist verband. — Im Sauerstoffgas geht die Verbrennung unter äufserst heftiger Wärmeentwicklung vor sich. Daher die zuerst von MARCET (*Ann. Phil.* 2, 99; auch *Schw.* 11, 45), dann von STROMEYER (*Schw.* 10, 270) hiervon gemachte Anwendung, einen der höchsten Hitzgrade hervorzubringen, indem man die Weingeistflamme mit einem Strome von Sauerstoffgas anfacht. *MARCET's Gebläse.* — Der in Luft oder Sauerstoffgas in der Wärme vertheilte Weingeistdampf verpufft durch einen flammenden Körper, und bei der Sättigung in höherer Temperatur auch durch den elektrischen Funken. — Sauerstoffgas, bei 21° mit Weingeistdampf beladen, lässt sich durch den elektrischen Funken nur verpuffen, wenn noch überschüssiger Weingeist oder 1/5 Maafs Wasserstoffgas zugefügt wird. SAUSSURE.

Unvollkommene Verbrennung. Befindet sich der Weingeist oder sein Dampf in Berührung mit Luft und mit Platin und einigen andern Metallen, welche theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils erst bei höherer, und zwar um so kräftiger wirken, eine je gröfsere Oberfläche sie darbieten, so erfolgt auf dieser Oberfläche eine unvollkommene Oxydation des Weingeists, wodurch diese Metalle meistens bis zum Glühen erhitzt werden, und wodurch der Weingeist nicht blofs in Wasser und Kohlensäure, sondern auch in

Aldehyd, Acetal, Essigsäure, Ameisensäure, Essigvinester und brenzliches Oel verwandelt wird.

Schüttet man auf mit Weingeist befeuchtetes Papier den *Platinmohr* von E. Davy (III, 720, c, *α*), so wird er unter Zischen glühend und glüht, falls er nicht den Weingeist entflammt, unter Bildung von Essigsäure so lange fort, als noch Weingeist vorhanden ist. Edm. Davy (*Schw.* 31, 340). — Wenn man den Mohr zuerst mit wenig Wasser befeuchtet, oder sogleich ganz mit Weingeist bedeckt, so wird das Glühen und damit die vollständigere Verbrennung des Weingeists gehindert, und er geht unter Wärmeentwicklung völlig in Essigsäure über. Der Mohr bleibt dabei unverändert und kann fortwährend neue Mengen von Weingeist in Essigsäure umwandeln. W. Döbereiner (*Schw.* 33, 414; auch *Gilb.* 72, 194).

Der Mohr ist mit Sauerstoff der Luft beladen, und nimmt ihn, im Verhältniss, als er ihn an den Weingeist abtritt, wieder aus der Luft auf. vgl. Delarive's Theorie dieser Platinwirkung (I, 509). Indem zu 1 At. Weingeist 4 At. Sauerstoff treten, entstehen 1 At. Essigsäure und 2 At. Wasser. $C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + 2HO$. Der Bildung der Essigsäure scheint die von Sauerstoffäther [Aldehyd] vorauszugehen. Der Mohr erwärmt sich bei völligem Befeuchten mit Weingeist und Weingeist-haltenden Flüssigkeiten, und geräth unter Entwicklung von viel Gas, welches wohl das Stickgas der absorbirten Luft ist [?], in eine gleichsam gährende Bewegung, und die den Teig hebenden und auf seiner Oberfläche platzenden Gasblasen dauern so lange fort, bis der Weingeist völlig gesäuert ist. Essigsäure bewirkt diese Erscheinung nur dann, wenn sie etwas Weingeist hält. W. Döbereiner (*Schw.* 63, 477).

Döbereiner's Essiglämpchen. Auf der Oeffnung einer mit absolutem Weingeist gefüllten Flasche befindet sich ein Glastrichter, worauf 20 bis 30 Gran schwach befeuchteter Platinmohr verbreitet sind, zu welchem ein einfacher Baumwollendocht den Weingeist aus der Flasche leitet. Die Flasche befindet sich auf einer Schale, auf welche eine Glocke so gestülpt ist, dass sie einigen Luftwechsel gestattet. So entwickelt sich der Dampf sehr starker reiner Essigsäure, welche sich an der Glocke verdichtet, und in der Schale sammelt. Da der Mohr seine Kraft behält, so lassen sich dadurch beliebige Mengen von Essigsäure, auch im Grofsen (s. *Essigsäure*), darstellen. Döbereiner (*Schw.* 47, 120; *Kastn. Arch.* 9, 342).

Daher ist der Platinmohr ein treffliches Mittel, kleine Mengen von Weingeist in Luft oder wässrigen Flüssigkeiten zu entdecken. Bringt man in 4 C.Zoll Luft, worin 1 Tropfen Weingeist verdunstet ist, einige Gran Mohr in einem Schälchen, so wird die Wandung des Gefäfses in einigen Minuten durch erzeugte Essigsäure feucht. Bringt man abgewogene Mengen von Wein oder Bier in Verbindung mit einer mit Sauerstoffgas gefüllten graduirten Glocke, welche den Mohr enthält, bis kein Sauerstoffgas mehr absorbirt wird, so lässt sich aus der Menge des absorbirten Sauerstoffs die des Weingeists berechnen, sofern 46 Th. Weingeist 32 Th. Sauerstoff aufnehmen. Döbereiner (*Schw.* 54, 416).

Wenn sich auch bei der langsamen Verbrennung durch Platinmohr der meiste Weingeist in Essigsäure verwandelt, so entstehen daneben doch noch mehrere andere Producte:

Geht die Verbrennung in einem Raume vor sich, welcher wässriges Kali enthält, so färbt sich dieses gelb durch Bildung eines Harzes. Liebig (*Pogg.* 17, 105 bis 106. — *Mag. Pharm.* 34, 55).

Bei mangelndem Luftwechsel entsteht Sauerstoffäther [Aldehyd], welcher bei weiterem Einwirken von Mohr und Sauerstoffgas vollends in Essigsäure, aber wenn er von Kalilauge absorbirt wird, in gelbes Harz [Aldehydharz] verwandelt wird. Döbereiner (*Schw.* 63, 233).

Wenn man über eine Weingeist haltende Schale Uhrgläser mit feuchtem Platinmohr anbringt, und eine oben offene Glocke darüber stülpt, so hält der nach wenigen Wochen sauer gewordene Weingeist Essigsäure, Aldehyd, Acetal und Essigvinester. Denn durch Neutralisiren mit Kreide, Sättigen mit Chlorcalcium und Destilliren erhält man eine Flüssigkeit, deren Siedpunct

beim Erhitzen von 14 auf 94° steigt. Destillirt man von ihr die Hälfte ab, so gibt diese mit Ammoniakgas Krystalle von Aldehyd-Ammoniak, und die rückständige Hälfte hält Acetal (bei 94° übergehend) und etwas Essigvinester. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 14, 138 u. 155).

Es entsteht bei überschüssigem Weingeistdampf auch Essigvinester. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 63, 150).

CONNELL (*N. Ed. Phil. J.* 14, 241) vermuthet, dass auch Ameisensäure gebildet werde.

Auch ist der gewürzhafte Geruch nach borsdorfer Aepfeln oder nach sehr altem Wein bemerkenswerth, der bei dieser Essigbildung wahrgenommen wird, und wie ihn z. B. BÖTTGER einmal beim Befeuchten von Schwefelplatin mit Weingeist erhielt.

Dem E. DAVY'schen Platinmohr verhalten sich andere Arten von Platinmohr und damit verwandte Substanzen ganz ähnlich:

Der Mohr 1, a (III, 719), aus der Zinklegirung des Platins erhalten, entzündet den mit Luft gemengten Weingeistdampf; er wird beim Befeuchten mit Weingeist glühend, und haucht neben der Essigsäure auch Osmiumsäure aus; mit mehr Weingeist zum Teig gemengt und an der Luft ausgebreitet, entwickelt er ohne Glühen Essigsäure. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 37, 548 und *Ann. Pharm.* 17, 67). — Der Mohr 1, c von BERZELIUS, zuvor durch Kali von der Salzsäure befreit, entzündet den Weingeistdampf, und erzeugt darin, so wie auch der Mohr 1, d von BERZELIUS, nach dem Anfeuchten mit Wasser Essigsäure. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 36, 308).

Der Mohr 2 wird mit Weingeist weder glühend, noch erzeugt er Essigsäure; dennoch wirkt er zersetzend; denn mit Weingeist und Luft eingeschlossen, bildet er ein erstickend [nach Aldehyd?] riechendes Gas, welches keine Kohlensäure ist; und mit Weingeist, Sauerstoffgas und Kalilauge eingeschlossen, bewirkt er unter Absorption des Sauerstoffgases, dass sich die Lauge gelb färbt und einen gelben flockigen Niederschlag zeigt, so wie einen widrigen seifenartigen Geruch, welcher bei Zusatz von Salzsäure, ohne alle Kohlensäureentwicklung, zunimmt. LIEBIG (*Pogg.* 17, 105). — Der Mohr 2 ist dichter, entzündet nicht so leicht den Weingeist, und dient daher besser zur Essigsäurebildung. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 259).

Der Mohr 3 (sogen. *oxydirtes Schwefelplatin*) erglüht nicht mit Weingeist, sondern wird, unter Bildung von Essigsäure, höchstens heiſs, und behält seine Wirksamkeit bei längerem Gebrauch ungeschwächt. Längere Zeit der Luft dargeboten, und mit Sauerstoff beladen, verwandelt er selbst bei abgehaltener Luft Weingeist in Essigsäure. W. DÖBEREINER (*Schw.* 38, 321; auch *Gilb.* 74, 269, und *J. pr. Chem.* 4, 114). — Auch *Einfach-Schwefelplatin* (nicht Zweifach-) mit Weingeist befeuchtet, erzeugt langsam Essigsäure. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 270).

Der durch Ameisensäure erhaltene Mohr 4, a (III, 720) wirkt am heftigsten, entzündet den Weingeist augenblicklich, erglüht selbst im Dampfe von sehr schwachem Weingeist, und wird, mit Wasser befeuchtet, in mit Weingeistdampf gemengter Luft bald so warm, dass er austrocknet und dann erglüht. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 10 und *J. pr. Chem.* 1, 369).

Der Mohr 4, c, γ von LIEBIG wird in mit Weingeistdampf beladener Luft oder beim Betröpfeln mit Weingeist glühend; im letzteren Falle glüht immer bloſs der nicht vom Weingeist befeuchtete Theil; daher glüht er nicht bei völligem Tränken mit Weingeist, fährt aber fort, Essigsäure zu bilden. Hat der Mohr mehrmals im Weingeistdampf geglüht, so verliert er seine Wirksamkeit, wegen des Zusammenschweiſsens. LIEBIG (*Pogg.* 17, 101). — Der Mohr 4, d, durch Zucker bereitet (III, 721), eignet sich neben dem Mohr 2, am besten zur Essigsäurebereitung. W. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 1, 369).

Der *Iridmohr* (III, 802) verhält sich, wie der Platinmohr. W. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 477).

Der *Platinschwamm* wirkt dem Platinmohr ähnlich, nur schwächer. — In, mit Weingeistdampf beladener Luft kommt mäſsig erwärmter Platinschwamm zum Glühen. W. DÖBEREINER (*Schw.* 34, 91), DANA (*Sill. amer. J.* 8, 198; auch *Schw.* 43, 380). — Platinschwamm bei gelinder Hitze aus

Platinsalmiak bereitet, auf 100° erhitzt, dann mit Weingeist beträpfelt, oder in weingeisthaltende Luft gebracht, wird sogleich, unter Bildung von Essigsäure, glühend. LIEBIG (*Pogg.* 17, 105 u. 114). — Mit Meerschaum bereitete Platinkugeln (I, 503, unten) werden, wenn sie kein Wasser aus der Luft angezogen haben, in weingeisthaltender Luft glühend. W. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 17, 158). — Befestigt man einen Platinschwamm mittelst eines feinen Platindraths über dem Baumwollendocht einer Weingeistlampe, zündet an, und bläst aus, so glüht der Schwamm fort, und diese Glühlampe erzeugt nichts als Kohlensäure und Wasser, weder Essigsäure, noch eine andere Säure. TURNER (*Edinb. Phil. J.* 12, 318).

Lässt man Weingeist von 0,793 spec. Gew. in BÖTTGER's Glühlampe (IV, 533) verbrennen, so verdichtet sich im Helme eine Flüssigkeit von 0,984 spec. Gewicht. Dieselbe ist wasserhell, neutral gegen Farben, riecht nicht unangenehm, schwachem Weingeist ähnlich, bräunt sich nicht bei längerem Kochen mit Vitriolöl, fällt beim Kochen nicht das salpetersaure Silberoxyd und Chlorgold, löst beim Kochen kein Quecksilberoxyd, und ist nichts als Wasser mit sehr wenig Weingeist, der sich durch kohlensaures Kali als eine unbedeutende Schicht abscheiden lässt. BÖTTGER (*N. Br. Arch.* 13, 266; auch *J. pr. Chem.* 10, 61 und 12, 334).

Während hiernach der glühende Platinschwamm eine vollständige Verbrennung des Weingeists bewirkt, verhält sich der kalte, der für sich nicht auf Weingeist und Luft wirkt, bei gleichzeitigem Befeuchten mit Weingeist und concentrirtem Kali oder Natron ganz verschieden. Er erhitzt sich dabei, oft bis zum Glühen, und verwandelt den Weingeist in Aldehyd, Aldehydharz, Essigsäure und Polyosmon. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 53, 145). [Was ist Polyosmon?]

Auch an der Oberfläche von *Metalldrath* und *Metallblech* erfolgt eine langsame Verbrennung des mit Luft gemengten Weingeistdampfs.

Feines Platinblech (I, 482, 6), stark erhitzt in einem lufthaltenden Gefäfse über schwach erwärmten Weingeist gehalten, kommt in fortwährendes Erglühen; eben so eine Spirale von Platindrath. H. DAVY (*Gilb.* 57, 246). — Die Metalldräthe lässt man auf den Weingeistdampf gewöhnlich in der Lampe ohne Flamme (I, 482, 5) einwirken. Am besten wirkt Platindrath von $^1/_{70}$ Zoll Dicke, schwieriger Silber- und Nickel-Drath, noch schwieriger Stahl-Drath (Claviersaiten von No. 8; sie sind in 9 Stunden zu Oxyd zerfressen, und hören dann auf zu glühen); und kaum oder nicht Messing- und Kupfer-Drath. CHLADNI (*Gilb.* 61, 346; 75, 98); KARMARSCH (*Gilb.* 75, 83); PLEISCHL (*Schw.* 39, 355).

In eingeschlossener Luft dauert das *Glühen* der Platinspirale der Glühlampe so lange, bis die Luft nur noch $14^1/_2$ Proc. Sauerstoffgas enthält, wogegen ihr jetzt 4 Proc. kohlensaures Gas (kein Kohlenoxydgas) beigemengt sind. Aber auch, wenn man kein Glühen der Spirale mehr bemerkt, wirkt sie noch einige Zeit fort (und kommt daher beim Zulassen von Luft wieder ins Glühen); die nach völlig beendigter Wirkung bleibende Luft enthält 8 Proc. Sauerstoffgas und 8 Proc. kohlensaures Gas. DALTON (*Ann. Phil.* 12, 245; auch *Gilb.* 61, 340).

Bei dem Verbrennen des Weingeists in der Glühlampe entsteht fast blofs Kohlensäure und Wasser; doch verräth der sich dabei entwickelnde eigenthümliche Geruch, der schwach an den der beim Aether entstehenden sogenannten Lampensäure erinnert, doch lange nicht so widrig ist, die Gegenwart noch anderer Producte.

Versieht man die Glühlampe mit einem Helme, so verdichtet sich Wasser, welches kleine Mengen von Weingeist, Essigsäure, Aceton und brenzlichem Oel hält. A. VOGEL (*Gilb.* 61, 344). — Je lebhafter die Platinspirale glüht, desto vollständiger wird der Weingeist zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; glüht sie schwächer, so entsteht zugleich Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure (durch Darstellung von krystallisirtem ameisensauren Bleioxyd nachgewiesen); glüht sie kaum merklich, besteht sie aus sehr feinem Drath, und ist der Luftzutritt erschwert, so erhält man Aldehyd ohne die 2 Säuren. Vielleicht entsteht bisweilen auch Essigvinester und Ameisenvinester. MARTENS (*N. Br. Arch.* 20, 181; Ausz. *J. pr. Chem.* 18, 372). — LEROY (*J.

Chim. méd. 13, 583) will eine eigenthümliche ölige Säure von 1,1315 spec. Gew. bei der Verbrennung des Weingeists an der Platinspirale erhalten haben.

Auch *schwere Metalloxyde, Erden* und *Kohle* können mit Weingeist an der Luft ein fortwährendes Glühen zeigen.

Befeuchtet man Sand in der Schale mit absolutem Weingeist und bedeckt ihn mit, zuvor erhitztem, Nickelstaub, Nickeloxydul, Kobaltstaub, Kobaltoxydoxydul, Uranoxydoxydul, Zinnoxyd (diese 6 Körper durch Glühen der oxalsauren Salze im bedeckten oder offenen Tiegel erhalten), oder feingepulvertem Braunstein, so kommen sie ins Glühen, und glühen so lange fort, als noch Weingeistdampf aufsteigt. Hierbei wird das Nickel zu Oxydul und der Braunstein zu rothbraunem Oxydoxydul. W. DÖBEREINER (*Schw.* 34, 91). — Tröpfelt man zu, in einer flachen Schale erhitztem Braunsteinpulver unter fleifsigem Umrühren Weingeist, so verbrennt dieser unter Glühen, entwickelt Lampensäure und bildet Manganoxydoxydul. W. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 1, 452).

Bestreut man den Amianthdocht einer Weingeistlampe mit gepulverter Chromsäure, so entzündet sie den Weingeist, und das sich bildende Chromoxyd bildet nach dem Ausblasen der Flamme eine Glühlampe. BÖTTGER.

Die Spiralen von Eisen, Kupfer und Messing sind erst dann fähig, eine Lampe ohne Flamme zu bilden, wenn sie sich durch das Glühen an der Luft oberflächlich oxydirt haben, und sie sind um so wirksamer, je vollständiger die Oxydation erfolgt ist. [vgl. jedoch CHLADNI (IV, 558).] Eine fast ganz in Oxyd verwandelte Eisenspirale wirkt so kräftig, wie eine Platinspirale. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 57, 137). — Fasert man ein flaches Stück Amianth an einem Ende durch Hin-und Her-Biegen fein auseinander, bestreut dieses mit Braunstein, Uranoxydoxydul, Kadmiumoxyd, Zinnoxyd, Eisenoxyd oder Nickeloxyd, hält dasselbe in den oberen Theil einer Flamme von 80-procentigem Weingeist, bläst hierauf die Flamme vorsichtig aus, und bringt das Amianthende behende auf den Docht der Weingeistlampe, dass sie sich an einigen Puncten lose berühren, so kommt das Oxyd in heftiges Glühen, welches so lange dauert, als noch Weingeist verdampft. Dieser Versuch gelingt auch mit fein vertheiltem Silber (ächter Silberbronze), und mit fein vertheiltem Gold (durch Eisenvitriol gefällt), aber nicht mit fein vertheiltem Eisen (aus dem Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt), und fein vertheiltem Kupfer (ächter Kupferbronze), aufser wenn sich diese nach einigem Erhitzen oxydirt haben. R. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 60, 117).

Bittererde, glühend auf mit Weingeist befeuchtetes Papier geworfen, glüht bisweilen fort unter Entwicklung eines starken Geruchs nach Lampensäure. VENGHAUS (*Ann. Pharm.* 8, 70).

Mit Wasser verdünnter Weingeist zeigt unter gewissen Umständen an der Luft eine nur mit schwacher Wärmeentwicklung verknüpfte Verbrennung, wobei er sich am Ende in Essigsäure verwandelt. Diese Säurebildung findet zwar vorzüglich bei Gegenwart gewisser anderer organischer Stoffe statt, welche den Sauerstoff der Luft aufnehmen, und den Weingeist mit in den Oxydationsprocess zu ziehen scheinen. (s. *Essiggährung.*) — Aber ein Gemisch aus sehr wenig Weingeist und sehr viel Wasser geht in einem lose bedeckten Gefäfs auch ohne weiteren Zusatz in schwache Essigsäure über; dasselbe tritt bei aromatischen destillirten Wässern ein, wenn sie etwas Weingeist halten. WARINGTON (*Phil. Mag. J.* 26, 574). Bei allen diesen Essigbildungen ist die Gleichung: $C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + 2HO$.

4. Das gasförmige *Chlor* wird vom Weingeist unter gelber Färbung desselben rasch verschluckt, und entzieht ihm begierig, unter einer Wärmeentwicklung, die im Lichte bis zur Entzündung steigen kann, immer mehr Wasserstoff, welcher einem Theile nach durch

Chlor substituirt wird, und erzeugt hierdurch Salzsäure, Aldehyd, Acetal, Essigsäure, Essigvinester, Chlorvinafer, schwere Salznaphtha und endlich Chloral.

Es scheinen hierbei mehrere Zersetzungsreihen neben einander statt zu finden. *a.* Bildung von Aldehyd, dann von Chloral: $C^4H^6O^2 + 2Cl = C^4H^4O^2 + 2HCl$; dann: $C^4H^4O^2 + 6Cl = C^4Cl^3HO^2 + 3HCl$. — *b.* Die bei dem Process *a* erzeugte Salzsäure wirkt auf einen andern Theil des Weingeists ein, und bildet Chlorvinafer: $C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + 2HO$; das hierbei erzeugte Wasser tritt wenigstens zum Theil an das Chloral, und verwandelt es in Chloralhydrat, daher auch absoluter Weingeist am Ende der Reaction immer Hydrat und kein trocknes Chloral liefert. Beim Einwirken von Licht und Wärme kann das Chlorvinafer noch in die übrigen substituirten Formen, wie $C^4H^4Cl^2$, $C^4H^3Cl^3$ und zuletzt in C^4Cl^6 übergehen, wie REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 71, 420) von letzterem kleine Mengen in dem am Ende erzeugten Chloral fand; doch scheint es sich gröfstentheils mit dem sich reichlich entwickelnden salzsauren Gase gleich nach seiner Bildung zu verflüchtigen. — *c.* Das Acetal, welches nach STAS im Anfange des Processes im wasserhaltenden Weingeist gebildet wird (wohl nach der Gleichung: $3C^4H^6O^2 + 2Cl = C^{12}H^{14}O^4 + 2HO + 2HCl$), geht vielleicht später in Essigsäure über: $C^{12}H^{14}O^4 + 8HO + 10Cl = 3C^4H^4O^4 + 10HCl$. — *d.* Ferner kann sich möglicher Weise Essigsäure bilden, wenn der Weingeist ursprünglich wasserhaltend ist, oder es durch den Vorgang *b* wurde: $C^4H^6O^2 + 2HO + 4Cl = C^4H^4O^4 + 4HCl$, und der Essigvinester kann theils aus der so gebildeten Essigsäure mit frischem Weingeist erzeugt werden, theils könnte er direct nach folgender Gleichung entstehen: $2C^4H^6O^2 + 4Cl = C^8H^8O^4 + 4HCl$. — So lange jedoch die Zusammensetzung der schweren Salznaphtha nicht bekannt ist, lassen sich die Zersetzungsweisen des Weingeists durch das Chlor nicht vollständig entwickeln.

Leitet man im Sonnenlichte Chlorgas durch Weingeist, so erfolgt, wenn der Weingeist schon zum Theil mit Chlor gesättigt ist (und sich dadurch erhitzt hat), eine Entflammung, so dass jede Blase Chlor mit purpurrother Flamme, Erschütterung des Apparats, leichtem Knall, Bildung von weifsem Nebel und Absatz von Rufs im Weingeist in die Höhe steigt. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 7, 344). — Auch LIEBIG bemerkte gelbrothe Entflammung der Chlorgasblasen nebst Absatz von Rufs, wenn man den absoluten Weingeist nicht abkühlte.

Das Chlor liefert mit Weingeist Essigvinester und schwere Salznaphtha. SCHEELE. — Es erzeugt aufserdem Wasser, Essigsäure und eine süfse Materie. BERTHOLLET. — Es liefert weder Essigvinester, noch süfse Materie, sondern Wasser, Salzsäure, schwere Salznaphtha, eine kohlenstoffreiche Materie, wenig Kohlensäure und eine Spur von Essigsäure. THÉNARD (*Mém. de la Soc. d'Arceuil* 1, 147; 2, 25). — PFAFF (*Schw.* 55, 204) erhielt mit Weingeist von 0,828 viel Essigvinester und schwere Salznaphtha, und wenig Essigsäure.

Sättigt man absoluten Weingeist nahe bei 0° mit trocknem Chlorgas, so nimmt er so viel Maafse Chlorgas auf, als Maafse Vinegas in ihm angenommen werden können, von welchem Chlor jedoch die Hälfte in Salzsäure verwandelt wird. Hierbei zerfällt der Weingeist in 2 Schichten. Die *obere Schicht*, $^2/_3$ des Ganzen betragend, ist sehr sauer und rauchend, und durch überschüssiges Chlor oft grünlich gefärbt. Sie setzt beim Vermischen mit Wasser noch Tropfen eines Oels ab, welches mit der Flüssigkeit der untern Schicht übereinkommt. Die *untere Schicht* ist ölig, von 1,23 spec. Gew., riecht durchdringender, als das Oel des Vinegases, $C^4H^4Cl^2$, und schmeckt etwas schärfer, nach Pfeffermünze, ist ihm übrigens sehr ähnlich. Sie gibt, durch eine dunkelglühende Porcellanröhre geleitet, ungefähr dieselben Zersetzungsproducte. Sie verbreitet an der Luft nach einigen Stunden Dämpfe von Salzsäure. Sie löst sich nicht merklich in Wasser, falls es frei von Salzsäure ist, wird aber durch das Wasser entfärbt. Also scheint sie mit dem $C^4H^4Cl^2$ übereinzukommen. Die Hälfte des Chlors verband sich mit dem C^4H^4

des Weingeists zu diesem Oele; die andere mit den weiteren 2 H zu Salzsäure. Morin (*Ann. Chim. Phys.* 43, 235; auch *Pogg.* 19, 61). [Was wird aber aus den 2 O des Weingeists?]

Chlorgas, durch absoluten Weingeist geleitet, verwandelt sich in ein ungefähr gleiches Maafs von salzsaurem Gas; es fallen (wenn das Chlorgas oder der Weingeist nicht ganz wasserfrei ist) Oeltropfen von schwerer Salznaphtha nieder, die eine immer mehr zunehmende, nach einigen Tagen der des angewendeten Weingeists fast gleichkommende Schicht bilden. Ueber dieser schwimmt eine geringe Schicht einer sauer riechenden Flüssigkeit, und es wird endlich kein Chlorgas mehr absorbirt, falls man keine Erhitzung vornimmt. Trennt man jetzt beide Schichten durch den Scheidetrichter, so zeigt die untere den Geruch nach Chlorvinafer oder nach Sauerstoffäther, und schmeckt brennend und schwach sauer. Bei wiederholtem Schütteln nimmt ihr Volum bis auf $^1/_8$ ab, und zwar nicht durch Auflösung im Wasser, sondern durch Zersetzung; denn das Wasser liefert bei der Destillation oder bei der Sättigung der darin enthaltenen Säure durch Kali die schwere Schicht nicht wieder. Beim Erhitzen mit wässrigem Kali gibt die schwere Schicht ein dunkelbraunes Gemisch, woraus Säuren ein gelbes Harz [Aldehydharz] fällen. Das Kali scheint den Sauerstoffäther [Aldehyd] in das Harz und in Essigsäure zu zersetzen; das mit der schweren Schicht geschüttelte Wasser liefert bei der Destillation keine Essigsäure, sondern Salzsäure und eine eigenthümliche flüchtige Substanz von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack [Aldehyd?]; aber dieses Destillat wird beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali unter Verlust seines Geruchs braun und trübe, und hält jetzt essigsaures Kali. Liebig (*Mag. Pharm.* 34, 53).

Gewöhnlicher Weingeist, mit Chlorgas gesättigt, setzt bei Wasserzusatz ein schweres Oel ab, nicht in Salzsäure löslich, aber in reinem Wasser und zwar unter Zersetzung, in Gestalt von Salzsäure und Essigvinester [nicht auch Aldehyd? s. oben]. Dieses Oel ist also wahrscheinlich salzsaurer Essigvinester = $(C^4H^5O,C^4H^3O^3) + 2HCl$. Liebig (*Ann. Pharm.* 9, 19; auch *Pogg.* 31, 339).

Setzt man das Durchleiten von ganz trocknem Chlorgas durch fortwährend kühl gehaltenen absoluten Weingeist fort, bis keine Absorption mehr stattfindet, so erhält man eine gelbe oder gelbgrüne Flüssigkeit, welche vorzüglich aus schwerer Salznaphtha besteht. (Dieselbe scheidet sich blofs in dem Falle ab, dass der Weingeist Wasser hält, weil sie in wässriger Salzsäure nicht löslich ist.) Beim Erwärmen kommt diese Flüssigkeit in ein oft plötzliches Sieden, entwickelt salzsaures Gas und Chlorvinaferdampf, und absorbirt, nachdem die Salzsäure durch hinreichendes Erhitzen ausgetrieben ist, wieder so lange Chlorgas, bis sie mit Salzsäure überladen ist, womit sie wieder eine gelbe oder gelbgrüne Färbung annimmt. Entwickelt man jetzt wieder durch Erhitzen die Salzsäure mit dem Chlorvinafer, so wird wieder Chlorgas absorbirt, und so geht dieses fort, bis der ganze Rückstand aus Chloralhydrat besteht. Dasselbe tritt ein, wenn man den Weingeist im spätern Verlaufe der Behandlung mit Chlorgas beständig warm erhält, und dadurch die erzeugte Salzsäure fortwährend austreibt. So erhält man als Producte blofs Salzsäure, Chlorvinafer und Chloralhydrat, aber weder Kohlensäure, noch Essigsäure, noch Essigvinester. Liebig (*Ann. Pharm.* 1, 191; auch *Pogg.* 24, 252).

Das Chlor verwandelt wahrscheinlich den Weingeist zuerst in Essigvinester. $2C^4H^6O^2 + 4Cl = C^8H^8O^4 + 4HCl$. Hierauf verwandelt es diesen durch Substitution in Chloral. $C^8H^8O^4 + 12Cl = 2C^4Cl^3HO^2 + 6HCl$. Doch brauchen sich diese 2 Wirkungen nicht zu folgen, sondern sie können gleichzeitig eintreten. 6 Gramme Weingeist in 6 Liter trocknes Chlorgas gebracht, absorbiren das Chlor unter Erhitzung, und die Flüssigkeit, über Kreide destillirt, liefert Essigvinester. Leitet man Chlor durch Weingeist und nimmt die sich bildende Salzsäure fortwährend durch Kalk hinweg, so entsteht noch viel mehr Essigvinester. Eben so geht Essigvinester bei der Bereitung der schweren Salznaphtha über, und findet sich in der oberen Schicht des Destil-

lats; aber es verschwindet in dem Maafse, als die schwere Salznaphtha zunimmt; also geht die Bildung des Essigvinesters der der schweren Salznaphtha voraus. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 56, 123; auch *Pogg.* 31, 666).

Chlorgas erzeugt mit wasserfreiem Weingeist anfangs Aldehyd; hält er etwas Wasser, so kann auch Essigsäure entstehen. CLOEZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 17, 297). [Aber Wasser entsteht jedesmal durch die Zersetzung b. (IV, 560).]

Ein Gemisch aus 1 Th. 80procentigem Weingeist und 2 Th. Wasser liefert beim Sättigen mit Chlorgas kein anderes Zersetzungsproduct, als Aldehyd und Salzsäure. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 14, 137).

Bei Gegenwart eines fixen Alkalis erzeugt Chlor mit Weingeist vorzüglich Chloroform und Kohlensäure.

Chlorgas, in weingeistiges Kali geleitet, erzeugt Chloroform. SOUBEIRAN. — Weingeist erhitzt sich mit concentrirter Chlorkalklösung, entwickelt den Geruch nach Chlor, und liefert bei der Destillation Chloroform, während der alkalisch reagirende Rückstand kohlensauren Kalk und wenig Aetzkalk absetzt; essigsaurer Kalk findet sich nicht. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 48, 131; auch *J. Pharm.* 18, 1; Ausz. *Schw.* 65, 104). Die von SOUBEIRAN für diese Zersetzung gegebene Gleichung ist unrichtig.

Nach den folgenden Erfahrungen möchte doch auch Essigsäure bei dieser Zersetzung entstehen, wenigstens wenn der Kalk nicht überschüssig ist:

Nach HAYES (*Sill. amer. J.* 22, 141; Ausz. *Schw.* 65, 361) sollen, wenn man Chlorgas oder Chlorkalk nahe bei 0° auf Weingeist einwirken lässt, 2 besondere Säuren entstehen, die *Chlorweinsäure* und die *chlorweinige Säure*, von welchen die erstere mit Kalk strahlig vereinigte rectanguläre Tafeln, die letztere luftbeständige 6seitige Säulen bildet. SCHÄDLER (*Ann. Pharm.* 14, 38) erhielt bei Anwendung von Chlorkalk zwar strahlig vereinigte luftbeständige Nadeln, fand jedoch, dass sie die von FRITZSCHE beschriebene Verbindung des essigsauren Kalks mit Chlorcalcium sind. [Auch an Chloressigsäure liefse sich denken.]

Chlorkalk mit überschüssigem Chlor gibt mit Weingeist kein Chloroform. Aber bei überschüssigem Kalk entsteht Chloroform, und es fällt hierbei kohlensaurer Kalk in Krystallkörnern nieder; ein Gas entwickelt sich nicht. $2C^4H^6O^2 + 8(CaO,ClO) = 8HO + 5CaCl + C^2HCl^3 + 3C^2HCaO^4$. Diese 3 At. ameisensaurer Kalk zersetzen sich dann weiter mit unterchlorigsaurem Kalk in Chlorcalcium und Kohlensäure, welche mit dem überschüssigen Kalk niederfällt: $3C^2HCaO^4 + 3(CaO,ClO) + 3CaO = 6(CaO,CO^2) + 3CaCl + 3HO$. LIEBIG (*Chim. org.* 1, 574).

5. Das *Brom* erhitzt sich stark beim Mischen mit Weingeist, erzeugt Hydrobrom, Bromvinafer, schwere Bromnaphtha, Bromal, festen Bromkohlenstoff (C^2Br^2), Ameisensäure, Wasser, und, nicht weiter untersuchte, Flocken. LÖWIG.

Lässt man in einem Kolben, welcher mittelst 3 Schenkelröhren mit 3 Woulfe'schen Flaschen verbunden ist, zu 6 Unzen absolutem Weingeist nach und nach die zur völligen Zersetzung des Weingeists nöthige Menge (15 bis 16 Unzen) Brom fliefsen, so erfolgt anfangs heftige Erhitzung mit Aufkochen. Unterhält man das Kochen durch Erwärmung von aufsen, unter öfterem Zusatz von Brom, wobei der Siedpunct von 45 bis 50° auf 100° steigt, und wobei sich anfangs weifse Flocken absetzen, die später wieder verschwinden, und kocht man, bis im Kolben nur noch $1/6$ des Gemisches übrig ist, so erhält man folgende Producte: *Im Kolben* bleibt eine durch freies Brom gelbroth gefärbte ölige Flüssigkeit, von starkem Bromalgeruch, stark zu Thränen reizend, und schwerer als Wasser, aus Bromal, schwerer Bromnaphtha, Hydrobrom, freiem Brom und Ameisensäure bestehend. Sie setzt an der Luft Krystalle von Bromalhydrat ab; während die schwere Bromnaphtha flüssig bleibt. Sie zerfällt bei 2tägigem Aufbewahren in 2 Schichten, welche dieselben Producte, nur nach verschiedenen Verhältnissen halten. Kleinere Wassermengen scheiden schwere Bromnaphtha als gelbliches Oel ab (welche sich in mehr Wasser löst) und nehmen Ameisensäure und Bromal auf, welches

sich dem Wasser wieder durch Aether entziehen lässt, worauf das davon befreite Wasser aus salpetersaurem Quecksilber beim Erhitzen das Metall reducirt, also Ameisensäure hält, die nicht etwa erst aus dem Bromal, z. B. durch Einwirkung von Alkali, gebildet ist. — Schüttelt man die im Kolben gebliebene Flüssigkeit sogleich mit Aether, so besteht die untere Schicht aus wässriger Hydrobrom- und Ameisen-Säure, und die obere aus Bromal und schwerer Bromnaphtha, in Aether gelöst. Lässt man aus dieser den Aether verdunsten, und versetzt den Rückstand mit Vitriolöl, so bilden sich unter Erhitzung, Schwärzung und Entwicklung von Hydrobromgas 2 Schichten, eine untere, nicht mehr durch Vitriolöl zu zersetzende, von Bromal, dem jedoch, dem süfslichen Geruch nach zu schliefsen, Bromkohlenstoff beigemischt ist, und eine obere rauchende, aus Hydrobrom und Vitriolöl bestehende. Behandelt man den nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand, statt mit Vitriolöl, mit wenig Wasser, so setzen sich im verschlossenen Gefäfse keine Krystalle von Bromalhydrat ab; es ist Aussetzen an die Luft nöthig, damit die schwere Bromnaphtha verdunste. Die schwere Bromnaphtha bildet sich selbst dann, wenn man zu kochendem Brom völlig wasserfreien Weingeist hinzutröpfelt. — In der *ersten Woulfe'schen Flasche*, die ursprünglich leer war, finden sich 2 Schichten: die untere durch freies Brom röthlich gefärbte setzt nach einigen Tagen festen Bromkohlenstoff, C^2Br^2, als weifse Masse ab, und besteht übrigens aus Bromvinafer. Die obere farblose Schicht hält sehr viel Bromal; entzieht man dieses gröfstentheils durch Aether, so bleibt eine saure Flüssigkeit, welche, nach der Neutralisation mit Natron destillirt, Bromoform übergehen lässt (durch das Natron aus dem noch vorhandenen Bromal erzeugt), und in der Retorte bleibt ameisensaures Natron mit Bromnatrium. — In der *zweiten Flasche*, welche ursprünglich Wasser hielt, findet sich blofs wässriges Hydrobrom, und in der *dritten Flasche*, die mit Kalilauge versehen war, blofs Bromkalium. Bei dieser Operation entwickelt sich kein permanentes Gas, namentlich keine Kohlensäure. LÖWIG (*Ann. Pharm.* 3, 288).

6. Das *Iod* löst sich anfangs als solches mit dunkelbrauner Farbe im Weingeist, und bildet dann sehr langsam bei Mittelwärme, schneller beim Erhitzen, Hydriod und Iodvinafer.

Die frisch bereitete Iodtinctur (1 Th. Iod in 10 Th. Weingeist) wird durch Wasser stark gefällt, aber nach 4 Monaten nur noch wenig (wobei die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit durch hydriodige Säure sehr dunkelgefärbt erscheint), und in 1 bis $1\frac{1}{2}$ Jahren trübt sich die Tinctur kaum noch mit Wasser. GUIBOURT (*N. J. Pharm.* 10, 113).

Eine concentrirte Lösung von Iod in Weingeist wird beim Durchleiten von Chlorgas strohgelb, und setzt einen weifsen Körper ab, der luftbeständig und nicht merklich in Wasser löslich ist. Aus der strohgelben Flüssigkeit entwickelt Vitriolöl Ioddampf; Ammoniak fällt Iodstickstoff u. s. w. INGLIS (*Phil. Mag. J.* 7, 442).

Die Bildung von Iodoform aus Weingeist, Iod und Kali s. (IV, 266 bis 267).

Fügt man zu der dunkelbraunen Lösung von 1 Th. Iod, welches zuvor durch Chlor in Einfachchloriod verwandelt ist, in 5 Th. Weingeist in kleinen Antheilen weingeistiges Kali, bis dieses schwach vorwaltet, so fällt Iodkalium und, anfangs saures, später neutrales, iodsaures Kali nieder, und die abgegossene gelb gewordene Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle von Iodoform. Dieses bildet sich nicht, wenn man das Kali weglässt, auch nicht, wenn man es durch Kalk, Bittererde oder Eisen zu ersetzen sucht. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 22, 172).

7. Der *Phosphor* scheint blofs bei Gegenwart anderer Stoffe zersetzend auf den Weingeist zu wirken.

Die Lösung des Phosphors in absolutem Weingeist hält sich in verschlossenen Gefäfsen unverändert. ZEISE. — Als eine Blechbüchse, in welcher Phosphorstangen mit Weingeist eingelöthet waren, nach längerer Zeit geöffnet wurde, verbreitete sich ein unerträglicher Gestank; der Weingeist drang mit Heftigkeit aus den Fugen, und er zeigte sich widrig riechend, schwarz und

stark Lackmus röthend; die Phosphorstangen waren oberflächlich geschwärzt. Strauss (*Jahrb. prakt. Pharm.* 8, 169).

Feinvertheilter Phosphor, mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in absolutem Weingeist in einer verschlossenen Flasche hingestellt, bildet in einigen Stunden eine trübe schokoladebraune Flüssigkeit. Filtrirt man diese schnell, so bleibt auf dem Filter viel brauner Schlamm. Das klare dunkelbraune Filtrat A trübt sich bald wieder unter Absatz eines gleichen Schlammes, welcher sich auch nach wiederholtem Filtriren immer wieder erzeugt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, wo sie blofs noch unterphosphorigsaures Kali zu enthalten scheint. — Der braune Schlamm auf dem Filter, gleich nach dem Abgiefsen der weingeistigen Flüssigkeit mit Wasser übergossen, löst sich darin, bis auf eine Spur braunschwarzer Materie, zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure viele grofse gelbe Flocken von *Phosoxycarbyl* niederschlägt. — Wird aber der braune Schlamm erst 1 Stunde nach dem Abfliefsen des Weingeists, wobei er sich graubraun gefärbt hat, mit Wasser behandelt, so löst er sich nicht mehr, wird aber bei wiederholtem Uebergiefsen mit Wasser immer heller, zuletzt graugelb, und geht dann beim Uebergiefsen mit Salzsäure in das gelbe Phosoxycarbyl über. — Dieses Phosoxycarbyl wird beim Trocknen an der Luft rothgelb und im Vacuum über Vitriolöl dunkelbraunroth. Es entwickelt bei der trocknen Destillation zuerst einen weifsen nicht entzündlichen Nebel, der sich zu einem fast pulverigen Körper verdichtet, hierauf etwas Phosphor, und es bleibt viel kohlige Materie. Das Phosoxycarbyl löst sich nicht in Weingeist. Zeise.

Leitet man durch das braune Filtrat A sogleich kohlensaures Gas, so scheidet sich bald ein braungrauer, nur wenig schlammiger Körper in grofser Menge ab, von dem auf dem Filter eine farblose Flüssigkeit abläuft, welche unterphosphorigsaures Kali zu halten scheint, da sie beim Abdampfen zur Trockne und Erhitzen leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag nimmt beim Waschen erst mit Weingeist, dann mit Wasser erst eine graugelbe, dann eine rein gelbe Farbe an, und scheint jetzt ebenfalls Phosoxycarbyl zu sein. Zeise.

Stellt man den Phosphor mit dem weingeistigen Kali, statt einiger, 24 Stunden lang verschlossen hin, und filtrirt, so bleibt jetzt auf dem Filter viel weniger Materie, welche grauschwarz gefärbt ist, und aus der Wasser nur wenig aufnimmt. — Kocht man überschüssigen Phosphor mit dem weingeistigen Kali, so erhält man nichts von dem braunen Körper, sondern sogleich eine farblose Flüssigkeit, welche unterphosphorigsaures Kali zu halten scheint [wie dieses nach H. Rose (II, 28, oben) allerdings der Fall ist]. Zeise (*J. pr. Chem.* 26, 85; auch *Ann. Pharm.* 41, 35).

8. Mit Weingeistdampf stark beladenes *Stickoxydgas* über Platinschwamm geleitet, verändert sich nicht in der Kälte, zersetzt sich aber in der Rothglühhitze unter Absatz von Kohle in Wasser und in kohlensaures und blausaures Ammoniak. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 29, 284). — Das schwefelsaure Stickoxyd, in Weingeist gebracht, verwandelt ihn, ohne Stickgasentwicklung, sogleich in Salpetrigvinester. H. Rose (*Pogg.* 74, 606). — Die Lösung des schwefelsauren Stickoxyds in Vitriolöl (I, 859) entwickelt unter starker Erhitzung Stickoxyd und Salpetrigvinester, färbt sich anfangs violett, und lässt endlich einen braungelben Rückstand, der keine Salpetersäure hält. Döbereiner (*Schw.* 8, 253).

9. *Salpetersäure* zersetzt den Weingeist unter starker Wärmeentwicklung und lebhaftem Aufkochen in ein Gemenge verschiedener elastischer Flüssigkeiten, das *ätherische Salpetergas* der älteren Chemiker, und in eine zurückbleibende saure Flüssigkeit. Das Gasgemenge besteht aus Stickgas, Stickoxydulgas (viel betragend), Stickoxydgas, Untersalpetersäuredampf, Wasserdampf, kohlensaurem Gas, Blausäuredampf, Aldehyddampf, Essigsäuredampf, Essigvine-

sterdampf, Ameisensäuredampf, Ameisenvinesterdampf und viel Salpetrigvinesterdampf, und setzt, in eine stark erkältete Vorlage geleitet, den gröfsten Theil dieser Dämpfe in tropfbarer Gestalt ab. — Die nach beendigtem Aufwallen bleibende, oft nur wenig betragende, Flüssigkeit hält Salpetersäure, unzersetzten Weingeist, Aldehyd, Zuckersäure (künstliche Aepfelsäure), Oxalsäure und noch einige andere, genauer zu untersuchende Materien.

Die hierbei erhaltenen Zersetzungsproducte des Weingeists sind nicht sowohl von der Salpetersäure als solcher, als von der salpetrigen Säure abzuleiten, welche dadurch entsteht, dass zuerst ein Theil des Weingeists die Salpetersäure zu salpetriger desoxydirt. Die salpetrige Säure wird in Berührung mit salpetersaurem Harnstoff sogleich in Wasser, Stickgas und kohlensaures Gas zersetzt (IV, 292, 4). Fügt man daher etwas salpetersauren Harnstoff zu einem Gemisch von Weingeist und mäfsig starker Salpetersäure, so wird die salpetrige Säure, so wie sie sich bildet, und ehe sie Zeit hat, auf den Weingeist einzuwirken, zerstört, und in diesem Falle destillirt blofs Salpetervinester, Wasser und unzersetzter Weingeist über. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 232).

Rauchende Salpetersäure mischt sich mit ungefähr der doppelten Menge von starkem Weingeist anfangs ruhig, nur dass öfters ein leichter Stofs oder Knall wahrgenommen wird. Aber bald fängt das Gemisch an sich zu erhitzen und Blasen zu werfen, und in das lebhafteste stofsende Aufwallen zu gerathen, und das ätherische Salpetergas äufserst reichlich in Strömen eines sich an der Luft rothgelb färbenden und niederfallenden Nebels zu entwickeln, und es bleibt nur eine kleine Menge saurer Flüssigkeit zurück.

Mäfsig verdünnte Salpetersäure wirkt bei Mittelwärme auf gleichviel Weingeist nicht auffallend ein; aber bei gelindem Erwärmen tritt ein so heftiges Aufwallen ein, dass man, um das Uebersteigen zu verhüten, das Gefäfs durch Begiefsen mit kaltem Wasser abkühlen muss, wodurch das Aufbrausen zwar gemäfsigt, aber keineswegs gehemmt wird. THÉNARD (*N. Gehl.* 4, 19).

Die Gemengtheile des ätherischen Salpetergases wurden alle von THÉNARD nachgewiesen, mit Ausnahme der Blausäure, des Aldehyds, der Ameisensäure und des Ameisenvinesters.

Der sich bei der Bereitung des *Spiritus nitri dulcis* im Grofsen entwickelnde Dampf tödtet Kaninchen sogleich, und wirkt auch auf Menschen giftig; es lässt sich darin eine Spur Blausäure nachweisen. F. SIMON (*Br. Arch.* 32, 373). — GAULTIER DE CLAUBRY (*J. Pharm.* 25, 764; auch *J. pr. Chem.* 19, 317) und DALPIAZ (*N. J. Pharm.* 5, 239) wiesen später die Blausäure noch bestimmter nach. Auch fand GAULTIER DE CLAUBRY in den Dämpfen, welche sich bei der Bereitung des Knallquecksilbers entwickeln, Ameisensäure und Ameisenvinester, und DALPIAZ fand im *Spiritus nitri dulcis* viel Ameisensäure.

Das mit Weingeist und Salpetersäure erhaltene Destillat muss Sauerstoffäther (Aldehyd) halten, da es mit weingeistigem Kali Harz erzeugt. DÖBEREINER (*Gilb.* 74, 414; *Pogg.* 24, 606). — Auch DUFLOS (*Schw.* 61, 468) erhielt Aldehyd. — Bei der Destillation von 3 Th. 80procentigem Weingeist mit 2 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. geht, neben Salpetrigvinester, Essigsäure und viel Aldehyd über. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 14, 137 u. 154).

Schichtet man nach der BLACK'schen Methode der Salpetrigvinester-Bereitung Salpetersäure, Wasser und Weingeist in einer Flasche über einander, und decanthirt nach 2tägigem Einwirken in der Kälte die erzeugte sehr saure ätherische Schicht, so zeigt sie sich frei von Aldehyd. Allerdings gibt sie bei der Destillation zuerst reines Salpetrigvinester und dann ein Destillat, welches sich mit Kali bräunt, und welches Silber reducirt, also Aldehyd hält; aber dieses wurde erst bei der Destillation durch die noch vorhandene Säure gebildet. Denn wenn man die ätherische Schicht vor der Destillation mit Bleioxyd neutralisirt, so geht kein Aldehyd über. Also ist zur Aldehydbildung höhere Temperatur nöthig. — Die saure Flüssigkeit, von welcher die äthe-

rische Schicht decanthirt wurde, hält neben Salpetersäure viel Essigsäure. GOLDING BIRD (*Phil. Mag. J.* 14, 324; auch *J. Pharm.* 25, 571).

Ueber die nach dem Einwirken der Salpetersäure auf Weingeist bleibende saure Flüssigkeit finden sich folgende Angaben, deren Abweichungen von einander von dem verschiedenen Verhältniss von Säure und Weingeist und von dem verschieden langen Erhitzen abzuleiten sein möchten.

8 Th. Weingeist liefern mit 24 Th. Salpetersäure 1 Th. Oxalsäure. BERGMAN. — 14,7 Th. Weingeist liefern mit 41 Th. rauchender Salpetersäure 1 Th. Oxalsäure. SAGE.

Der Destillationsrückstand von gleichen Theilen Weingeist und mäfsig starker Salpetersäure hält keine Oxalsäure, sondern Salpetersäure, Weingeist, wenig Essigsäure, und eine unbestimmte, leicht zu verkohlende Substanz; bei weiterem Erhitzen wird er unter Entwicklung von Kohlensäure, Stickoxyd- und Stick-Gas zu einer aus Oxalsäure und vielleicht etwas künstlicher Aepfelsäure bestehenden zähen Substanz. THÉNARD.

Bei der ersten Destillation von Weingeist mit Salpetersäure bleibt ein süfser Rückstand; dieser nochmals mit frischer Salpetersäure destillirt, wird bitter, und dann noch einmal mit Salpetersäure destillirt, liefert er Oxalsäure. DONOVAN (*Ann. Chim. Phys.* 1, 294).

5 Th. Weingeist, mit 1 Th. rauchender Salpetersäure destillirt, liefern bei nachherigem Verdunsten der sauren Flüssigkeit an der Luft einen dem arabischen Gummi ähnlichen Rückstand; aber 5 Th. Weingeist mit 2 Th. rauchender Salpetersäure geben krystallisirte Oxalsäure. HERMBSTÄDT (*Kastn. Arch.* 22, 151).

Erhitzt man 1 Th. Weingeist von 38° Bm mit 3 Th. käuflicher Salpetersäure bis zum anfangenden Aufwallen, und entfernt dann das Gemisch vom Feuer, so färbt sich nach beendigter Reaction der saure Rückstand beim Uebersättigen mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak, Kali oder Natron schön roth. Eben so verhält sich der Rückstand eines Gemisches von Weingeist mit $^1/_8$ rauchender Salpetersäure, nachdem sein freiwilliges Kochen aufgehört hat. Eine solche mit Kali schwach übersättigte rothe Flüssigkeit fällt aus salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber; mit Bleizucker gibt sie einen Niederschlag, welcher zuckersaures Bleioxyd zu sein scheint. ROUCHAS (*J. Pharm.* 17, 116; auch *N. Tr.* 24, 2, 187).

Der nach der Destillation von 1 Th. Salpetersäure mit ungefähr 9 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. bleibende blassgelbe Rückstand riecht nach Salpetrigvinester. Mit Kali genau neutralisirt, wird er gelbbraun und etwas trübe, fällt nicht die Kalksalze, ist also frei von Oxalsäure, fällt aber aus Bleizucker zuckersaures Bleioxyd (das Bleisalz schmilzt nicht in kochendem Wasser und löst sich nicht merklich auf, und das saure Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln). Der mit Kali neutralisirte Rückstand färbt sich noch unter 70° dunkelbraun und erhält einen widrigen Seifengeruch. — Dampft man den nicht mit Kali neutralisirten Rückstand zur Syrupdicke ab, wobei sich viele salpetrige Dämpfe entwickeln, so schiefst daraus Oxalsäure an. Destillirt man ihn gebrochen, so geht zuerst Salpetrigvinester über, und der Rückstand zeigt nur geringen Oxalsäuregehalt; bei weiterer Destillation, bis die salpetrigen Dämpfe zu erscheinen anfangen, geht ein Aldehyd-reiches Destillat über, und der Rückstand hält viel Oxalsäure; diese nimmt bei weiterer Destillation noch zu, während ein Aldehyd-armes Destillat erhalten wird, was sich mit Kali nur blassgelb färbt. Das Aldehyd-reichere Destillat riecht sehr stechend, reizt zu Thränen, schmeckt anfangs angenehm, hinterher pfefferartig brennend. Es färbt sich mit Kali pomeranzengelb, beim Erhitzen dunkler, erhält den Geruch nach Seife, und gibt dann mit Schwefelsäure einen gelben Niederschlag von Aldehydharz. Auch gibt es nach dem Neutralisiren durch Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zu Silber reducirt. Also ging bei der Destillation Aldehyd über unter Bildung von Oxalsäure. GOLDING BIRD (*Phil. Mag. J.* 14, 324; auch *J. Pharm.* 25, 571).

Fügt man zum Gemisch von 1 Th. Weingeist und 1 Th. rauchender Salpetersäure, während es im heftigen Aufwallen begriffen ist, noch 1 Th. Vitriolöl, so bricht es in Flammen aus [dieses hat mir nie gelingen wollen];

beim Vermischen dieser 3 Flüssigkeiten in einer Retorte geht unter heftigem Aufbrausen Salpetrigvinester mit dem darauf schwimmenden grünlichen, angenehm riechenden Oel in die Vorlage über. BRUGNATELLI (*Scher. J.* 4, 250).

In Weingeist gelöstes salpetersaures Uranoxyd zersetzt denselben in der Wärme unter Bildung von Salpetrigvinester. BUCHOLZ (*A. Gehl.* 4, 153). — Salpetersaures Nickeloxydul löst sich nicht in absolutem Weingeist, färbt sich aber unter Wärmeentwicklung bald gelb und grün und gibt einen ätherischen Geruch. — Salpetersaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd, mit Weingeist und überschüssiger Salpetersäure erhitzt, erzeugen neben den übrigen Zersetzungsproducten durch Salpetersäure zugleich einen Niederschlag von knallsaurem Quecksilberoxyd oder knallsaurem Silberoxyd.

Fügt man zu dem Gemisch aus gleichen Theilen Weingeist und Salpetersäure während der heftigen Reaction etwas Iod, so hört diese sogleich auf, und es setzen sich unter langsamer Entwicklung von Stickoxydulgas allmälig einige Oeltropfen, wahrscheinlich von Iodal nieder, welche bei überschüssigem Iod grün oder roth gefärbt sind. — Brom verhält sich ähnlich gegen ein Gemisch von Weingeist und Salpetersäure, nur dass hier Stickoxydgas entwickelt wird. AIMÉ (*Ann. Chim. Phys.* 64, 217; auch *Ann. Pharm.* 23, 258; auch *J. pr. Chem.* 12, 188).

10. *Unterchlorige Säure* verwandelt den Weingeist, ohne Chlorgas und kohlensaures Gas zu entwickeln, in Essigsäure und in eine ölige Flüssigkeit. BALARD.

Weingeist, durch welchen man *Unterchlorsäuregas* leitet, färbt sich sehr gelb, und erhält den Geruch nach Obst und nach Chlor. Er verliert letzteren Geruch in einigen Stunden und wird sauer, und gibt jetzt bei theilweiser Destillation eine gelbe, kaum sauer reagirende, angenehm nach Obst riechende Flüssigkeit, vielleicht Chlorigvinester, C^4H^5O,ClO^3, die sich in wenigen Stunden unter Freiwerden von Chlor völlig in Essigvinester verwandelt. In der Retorte bleibt eine sehr saure, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Dasselbe Destillat erhält man, wenn man in ein Gemisch von Weingeist und Vitriolöl in einer tubulirten Retorte nach und nach Stücke von geschmolzenem und erstarrtem chlorsauren Kali einträgt; jedes Stück lässt unter lebhaftem Aufbrausen und Entwicklung von Chlor chlorigsauren Aether übergehen; aber immer entwickelt sich zugleich Essigvinester und bisweilen blofs dieser. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 48, 152). — Schon viel früher zeigte BERCHT (*Gilb.* 36, 103), dass bei der Destillation eines allmälig bereiteten Gemenges von 12 Th. Weingeist, 2 Th. chlorsaurem Kali und 1 Th. Vitriolöl Essigvinester übergeht. — Bewirkt hierbei das Vitriolöl stärkere Erhitzung, so erfolgt Entflammung. Uebergiefst man 10 Gran chlorsaures Kali mit 4 Drachmen Weingeist, und setzt dann ungefähr 6 Drachmen Vitriolöl hinzu, so steigen blaue feurige Blasen auf, die das Gemenge entflammen. ACCUM.

Einige Tropfen *Chlorsäure*, auf Weingeist gegossen, bewirken Entflammung. LANGLOIS (*J. Chim. méd.* 16, 382). — Concentrirte Chlorsäure verwandelt den Weingeist von 40° Bm unter heftigem Kochen und Chlorentwicklung in sehr starke Essigsäure, und kann ihn, wenn er wenig beträgt, entflammen. Sind Chlorsäure und Weingeist verdünnter, und werden sie in einer langen Glasröhre gemischt, so zeigen sich von Zeit zu Zeit kleine Detonationen, nach welchen jedesmal die gelbe Färbung des Gemisches verschwunden ist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 203; auch *Pogg.* 20, 591). — Fügt man zu 15 Gramm Chlorsäure allmälig 2 Gramm Weingeist, so erfolgt, wenn

ungefähr 1 Gramm beigemischt ist, eine heftige, die Röhre zerschmetternde Verpuffung. (*J. Pharm.* 18, 385).

Bei der Destillation von 1 Maafs concentrirter *Ueberchlorsäure* und 2 M. 90-procentigem Weingeist geht zuerst Weingeist über, dann bei steigendem Siedpuncte gewöhnlicher Vinäther, hierauf erheben sich weifse Nebel, die ein nach Weinöl riechendes Destillat liefern, und der Rückstand schwärzt sich. Die Säure scheint sich dabei nicht zu zersetzen, und liefert bei der Destillation mit frischem Weingeist wieder frischen Vinäther. Eine Wein-Ueberchlorsäure (der Weinschwefelsäure analog) lässt sich durch Mischen von Weingeist und Ueberchlorsäure auch in der Hitze nicht darstellen. WEPPEN (*Ann. Pharm.* 29, 317).

11. Ein Gemisch aus 4 Gramm mäfsig starker *Bromsäure* und 4 Gramm Weingeist färbt sich fast augenblicklich, erhitzt sich bis zum lebhaften Kochen, und entwickelt viel Bromdampf und Essigvinesterdampf (keine Kohlensäure), und die rückständige gelbe Flüssigkeit hält Essigsäure und etwas Hydrobrom, durch die Wirkung des freigewordenen Broms auf den übrigen Weingeist gebildet. Bei überschüssiger Bromsäure wird der Weingeist völlig in Essigsäure und Essigvinester verwandelt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 203).

12. Die Lösung der *selenigen Säure* in Weingeist liefert bei der Destillation unter Reduction von etwas Selen ein nach Vinäther und Salpetrigvinester riechendes Destillat, aus welchem jedoch Chlorcalcium keine ätherische Flüssigkeit scheidet. Ein Gemisch von Weingeist, seleniger Säure und Vitriolöl liefert, unter Ausscheidung von viel Selen, ein unausstehlich riechendes Destillat. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 9, 180).

13. Absoluter Weingeist beladet sich in der Kälte langsam mit dem Dampfe der *wasserfreien Schwefelsäure*, und liefert Krystalle von Carbylsulfat ($C^4H^4,4SO^3$) nebst Aethionsäure, Isäthionsäure, Weinschwefelsäure (welche Säuren sich als Verbindungen von Weingeist mit wasserfreier Schwefelsäure betrachten lassen) und wasserhaltender Schwefelsäure. MAGNUS (*Pogg.* 47, 509). — Bei der Destillation eines unter Vermeidung aller Erhitzung dargestellten Gemisches von absolutem Weingeist mit wasserfreier Schwefelsäure geht anfangs, wenn die Schwefelsäure nicht vorwaltet, unzersetzter Weingeist über, hierauf Vinäther, der nur bei sehr grofsem Ueberschuss der Schwefelsäure ausbleibt, hierauf schwefligsaures Gas und Vinegas und eine farblose sehr saure zähe Flüssigkeit, wohl eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem Hydrocarbon, aus welcher Wasser bei der Digestion Weinöl ausscheidet. KUHLMANN. — Ein Gemisch von 231,7 (2 At.) absolutem Weingeist und 100 Th. (1 At.) wasserfreier Schwefelsäure fängt bei 120° zu sieden an, lässt bis zu 135° 131,85 Th. unzersetzten Weingeist übergehen, und liefert dann über 135° Vinäther, dann schwefligsaures und Vine-Gas und die zähe Flüssigkeit. Der erzeugte Vinäther, von den 99,75 Th. des zersetzten Weingeists herrührend, beträgt 24 Procent. — 115,85 Th. (1 At.) Weingeist und 100 Th. (1 At.) Schwefelsäure liefern zwischen 120 und 130° ohne Aufwallen etwas Weingeist; dann bei 135°, wo das Sieden eintritt, 21,23 Th. Weingeist, etwas Vinäther haltend; hierauf zwischen 140 und 175° 23 Th. reinen Vinäther; endlich bei 175° schweflige Säure [und Vinegas?] und die zähe Flüssigkeit. Die 94,62 Th. Weingeist, welche hierbei zersetzt wurden, lieferten 24,3 Proc. Aether. — 86,88 Th. (3 At.) Weingeist

und 110 Th. (4 At.) Schwefelsäure: Das farblose dickflüssige Gemisch kommt bei 140° in volles Sieden, lässt zwischen 140 und 180° keinen unzersetzten Weingeist, sondern blofs Vinäther übergehen (44,25 Proc. des Weingeists betragend), gibt dann schwefligsaures Gas und bei 200° Vinegas nebst der farblosen zähen Flüssigkeit. — 77,23 Th. (2 At.) Weingeist und 100 Th. (3 At.) Schwefelsäure liefern keinen Weingeist, sondern zwischen 140 und 160° Vinäther (16,13 Proc. des Weingeists betragend), dann bei 170° schwefligsaures und Vine-Gas, und bei 180° schwefligsaures Gas, Weinöl und Wasser. — 57,92 Th. (1 At.) Weingeist und 100 Th. (3 At.) Schwefelsäure geben schon zwischen 120 und 140° schweflige Säure, bei 150° die zähe Flüssigkeit, welche mit Wasser Weinöl liefert, bei 160° schwefligsaures und Vine-Gas, und bei 180° zähe Flüssigkeit, worauf sich bei 200° der Rückstand aufbläht. Also gar kein Vinäther. — Bei 1 At. Weingeist auf 4 At. Schwefelsäure erhält man dasselbe Resultat, nur geht hier auch wasserfreie Schwefelsäure über, welche bei 0° erstarrt. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 214).

Beim Einwirken des *Vitriolöls* auf Weingeist sind dreierlei Vorgänge zu unterscheiden: a. *Bildung von Weinschwefelsäure;* — b. *Bildung von Aether und Wasser;* — c. *Bildung von schwefliger Säure, Vinegas, Weinöl, Kohlensäure, Essigsäure, kohliger Materie* u. s. w.

a. *Bildung von Weinschwefelsäure.*

Das Vitriolöl mischt sich mit dem Weingeist unter bedeutender, bis zum Aufkochen des noch unverbundenen Weingeists steigender Wärmeentwicklung, und verwandelt sich damit, falls das Gemisch nicht sehr kalt gehalten wird, in Weinschwefelsäure und verdünnte Schwefelsäure.

Diese Bildung der Weinschwefelsäure wurde von SERTÜRNER entdeckt. Man erkennt sie daran, dass das Gemisch nach der Verdünnung mit Wasser bei der Digestion mit überschüssigem Bleioxyd oder kohlensaurem Baryt oder Kalk eine kleinere Menge von schwefelsaurem Salz liefert, als vom angewendeten Vitriolöl zu erwarten gewesen wäre, und dass die von diesem Salz abfiltrirte Flüssigkeit ein leicht lösliches krystallisirbares Salz, das weinschwefelsaure enthält. Da die Schwefelsäure bei ihrem Uebergang in Weinschwefelsäure die Hälfte ihrer Sättigungscapacität verliert, indem 1 At. $C^4H^6O^2,2SO^3$ nicht mehr Basis sättigt, als 1 At. SO^3, so lässt sich auch die Menge der im Gemisch erzeugten Weinschwefelsäure aus der Menge von Basis berechnen, welche dieses Gemisch jetzt nur noch sättigt.

1 Th. höchstrectificirter Weingeist rasch mit 1 Th. Vitriolöl gemischt, erhitzt sich damit auf 87°, und 1 Th. Weingeist mit 2 Th. Vitriolöl erhitzt sich auf 94°. Letzteres Gemisch ist dunkelroth, wird in einigen Tagen schwarz, und zeigt einen deutlichen Aethergeruch. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 23, 203).

1 Th. Weingeist von 40° Bm behutsam mit 1, 2, 3 oder 8 Th. Vitriolöl gemischt, liefert ein farbloses Gemisch, welches bei 1 bis 2 Th. Vitriolöl deutlich, bei 3 kaum noch und bei 8 Th. Vitriolöl nicht mehr nach Weingeist riecht; aber bei raschem Vermischen tritt in Folge der Wärmeentwicklung verschieden starke Bräunung ein, und falls das Vitriolöl 2 oder mehr Theile beträgt, Geruch nach Aether. BOULLAY (*J. Pharm.* 1, 109).

Mischt man 100 Th. Weingeist mit 100 Th. Vitriolöl das eine mal rasch, und das andere mal durch Eintröpfeln des Vitriolöls in den Weingeist so langsam, dass keine merkliche Erwärmung eintritt, so erhält man im ersteren Falle ein braunes, im letzteren ein gelbes Gemisch. Nach 14 Tagen mit Wasser verdünnt und durch Bleizucker gefällt, geben 200 Th. des ersteren Gemisches 90,32 Th. schwefelsaures Bleioxyd, und 200 Th. des letzteren 109,08 Th. Also sind von den 81,6 Th. trockner Schwefelsäure in den 100 Th. Vitriolöl beim ersten Versuche 23,8 Th. und beim zweiten 28,7 Th. unverändert geblieben. J. A. BUCHNER (*Repert.* 19, 198).

Wenn man das Gemisch aus Weingeist und Vitriolöl zu gleichen Theilen so lange destillirt, bis ungefähr die Hälfte des Aethers, den es zu liefern vermag, übergegangen ist, so hält es jetzt mehr Weinschwefelsäure, als vor der Destillation. Der nach beendigter Aetherdestillation bleibende Rückstand hält noch etwas Weinschwefelsäure, aber keine mehr, wenn er zu einer kohligen Masse geworden ist. A. Vogel (*Gilb.* 63, 84).

Beim Vermischen von Weingeist von 0,82 spec. Gew. und Vitriolöl zu gleichen Theilen werden $\frac{3}{5}$ der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure verwandelt. Hennel.

Bei gleichen Theilen von 80procentigem Weingeist und Vitriolöl werden $\frac{2}{3}$ der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure verwandelt. Dulk (*Berl. Jahrb.* 1820, 382).

Stellt man eine Schale, die 1 Th. Weingeist hält, neben einer Schale, die 1 Th. Vitriolöl von 1,830 spec. Gew. hält, unter eine lufthaltende Glocke, so wird der verdunstende Weingeist bald vom Vitriolöl absorbirt, das Gemisch erhitzt sich nicht merklich, und bei der Sättigung mit kohlensaurem Baryt zeigt sich die Hälfte der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure verwandelt, so dass sich die Menge des an die Schwefelsäure gebundenen Baryts zu der des an die Weinschwefelsäure gebundenen fast genau = 2 : 1 verhält. Auch bei grofsem Ueberschuss von Weingeist geht immer blofs die Hälfte der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure über. Die unverändert gebliebene Schwefelsäure muss jetzt 2 At. Wasser halten. $C^4H^6O^2 + 4(HO,SO^3) = C^4H^6O^2,2SO^3 + 2(2HO,SO^3)$. Also kann 2fach gewässerte Schwefelsäure mit Weingeist keine Weinschwefelsäure mehr erzeugen. Magnus (*Pogg.* 27, 274).

Wenn man 1 Th. Vitriolöl von 1,840 spec. Gew. unter Vermeidung der Wärmeentwicklung mit $\frac{2}{5}$ bis 1 Th. absolutem Weingeist mischt, so gehen $\frac{4}{5}$ der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure über, so dass das zu gleichen Theilen bereitete Gemisch nach dem Verdünnen mit Wasser aus Chlorbaryum nur noch 21,7 bis 22,8 Proc. schwefelsauren Baryt fällt. Mit je mehr Wasser die Schwefelsäure verdünnt ist, eine um so kleinere Menge derselben wird zu Weinschwefelsäure, und von dieser bildet sich gar nichts mehr, wenn die Schwefelsäure bis auf 1,63 spec. Gew. (= $3HO,SO^3$) verdünnt ist. Duflos (*Kastn. Arch.* 12, 167; 18, 371).

Fügt man zu 1 At. (also zu 46 oder 55 Th.) absolutem oder 85-procentigem Weingeist, der mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben ist, langsam und unter Umrühren 1 At. (49 Th.) Vitriolöl, so dass keine Erhitzung eintritt, so hält das Gemisch keine Weinschwefelsäure, auch nicht nach mehreren Tagen, falls es mit schmelzendem Eis umgeben ist. Aber schon bei + 10 bis 15° entsteht allmälig die Weinschwefelsäure, so dass nach 3 bis 4 Tagen 77 Proc. der Schwefelsäure in dieselbe verwandelt sind. Dasselbe erfolgt bei 30 bis 35° in wenigen Stunden, und beim Eintauchen des Gemisches in kochendes Wasser in wenigen Minuten; aber kräftiges Sonnenlicht hat hierauf keinen Einfluss. Giefst man sogleich vielen Weingeist in das Vitriolöl, so dass starke Wärmeentwicklung eintritt, so erfolgt die vollständige Bildung der Weinschwefelsäure augenblicklich. Diese Menge der Weinschwefelsäure nimmt bei längerem Hinstellen und Erhitzen nicht zu; von 100 Th. Schwefelsäure gehen, wenn man gleiche At. Weingeist und Schwefelsäure anwendet, höchstens 77 in Weinschwefelsäure über. — Bei 2 At. absolutem oder 85procentigen Weingeist auf 1 At. Vitriolöl zeigen sich dieselben Erscheinungen, doch gelingt es hier noch leichter, durch Erkältung die Bildung der Weinschwefelsäure zu hindern, und beim Erwärmen des Gemisches gehen höchstens 73 bis 74 Proc. der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure über. — Dagegen bildet sich bei Anwendung von 1 At. Weingeist und 2 At. Vitriolöl unter allen Umständen, auch in grofser Kälte die Weinschwefelsäure, und es werden hierbei immer 55 Proc. der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure verwandelt; man giefse den Weingeist ins Vitriolöl oder umgekehrt, man erkälte oder erkälte nicht, man stelle das Gemisch lange hin und erhitze es in kochendem Wasser, wobei es keinen Gewichtsverlust erleidet (ein Beweis, dass auch der nicht zur Bildung der Weinschwefelsäure verbrauchte Weingeist auf irgend eine Weise gebunden ist), oder nicht. Millon (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 227; Ausz. *Compt. rend.* 23, 939).

In einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser, welches mit 4 Th. Weingeist versetzt wird, erzeugt sich keine Weinschwefelsäure; destillirt man hiervon 4 Th. ab, welche aus Wasser und Weingeist bestehen, so hält der Rückstand viel Weinschwefelsäure. Also entzog bei der Abnahme des Wassers der Weingeist diesem einen Theil der Schwefelsäure. HENNEL.

Da ein Gemisch von gleichviel Vitriolöl und 85procentigem Weingeist, worin auf 2 At. Schwefelsäure 1,8 At. Weingeist kommen, erst zwischen 112 und 124° siedet, so muss aller Weingeist gebunden sein, wiewohl 2 At. Schwefelsäure zur Bildung von Weinschwefelsäure blofs 1 At. Weingeist nöthig haben. — Ein Gemisch von 9 Th. Vitriolöl und 5 Th. 85procentigem Weingeist, worin also 2 At. Schwefelsäure auf 1 At. Weingeist und 3 At. Wasser kommen, hält allen Weingeist in Gestalt von Weinschwefelsäure; denn es liefert beim Durchleiten von trocknem Chlorgas kein salzsaures Gas. — Ein Gemisch von 9 Th. Vitriolöl und 5 Th. 85procentigem Weingeist, oder, was dasselbe ist, von 98 Th. (2 At.) HO,SO^3 und von 55 Th. (1 At.) $HO,C^4H^6O^2$ soll nach der gewöhnlichen Ansicht Weinschwefelsäure, gewässerte Schwefelsäure und freien Weingeist halten. $2[2(HO,SO^3) + HO,C^4H^6O^2] = C^4H^6O^2,2SO^3 + 2(3HO,SO^3) + C^4H^6O^2$. Da es aber beim Durchleiten von trocknem Chlorgas keine Salzsäure bildet (der freie Weingeist liefert sogleich Salzsäure, die Weinschwefelsäure wird nicht durch Chlor zersetzt), und da sein Siedpunct weit über dem des Weingeists liegt, so muss aller Weingeist mit aller Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure verbunden, und das Wasser muss von dieser, nicht von freier Schwefelsäure gebunden sein. $2(HO,SO^3) + HO,C^4H^6O^2 = C^4H^6O,2SO^3+3HO$. — Auch beim Vermischen von 2 At. HO,SO^3 mit 1 At. $HO,C^4H^6O^2$ und 1 At. HO entsteht ein erst bei 140° siedendes, nicht durch Chlor zersetzbares Gemisch, welches also als $C^4H^6O^2,2SO^3 + 4HO$ zu betrachten ist. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 30, 129).

Bei mehr Wasser bildet sich keine Weinschwefelsäure in der Kälte, aber wohl beim Erhitzen: 98 Th. (2 At.) Vitriolöl mit 36 Th. (4 At.) oder 54 Th. (6 At.) Wasser und mit einer unbestimmten Menge von Weingeist gemischt, erzeugen in der Kälte keine Weinschwefelsäure; aber beim Erhitzen fast dieselbe Menge, wie bei Vitriolöl und blofsem Weingeist, welche sich durch Neutralisiren des heifsen Gemisches mit kohlensaurem Kalk erhalten lässt. — Daher nimmt auch bei Mischungen von Vitriolöl und Weingeist beim Erhitzen die Menge der Weinschwefelsäure zu, indem die in der Kälte neben der Weinschwefelsäure erzeugte verdünnte Schwefelsäure in der Hitze mit dem übrigen Weingeist Weinschwefelsäure bildet. — Ein solches Gemisch von $2(HO,SO^3)$, 4HO und Weingeist muss in der Hitze neben Weinschwefelsäure eine sehr verdünnte Schwefelsäure bilden. Es siedet daher bei einer Temperatur, die unter dem Zersetzungspunct der Weinschwefelsäure liegt, und entwickelt anfangs blofs das Wasser der sehr verdünnten Schwefelsäure nebst freiem Weingeist, und erst, wenn auf 2 SO^3 blofs 4 HO kommen (welche Verbindung erst bei 136 bis 141° siedet), zersetzt sich auch die Weinschwefelsäure (bei 124 bis 127°) und liefert Aether. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 9, 36).

Bei der Bildung der Weinschwefelsäure scheint die Affinität der Schwefelsäure zum Weingeist und zum Wasser gleichzeitig thätig zu sein. Während der eine Theil der Säure sich mit dem Weingeist zu Weinschwefelsäure verbindet, tritt dieselbe, wegen ihres dadurch auf die Hälfte reducirten Sättigungsvermögens, die Hälfte ihres Hydratwassers an den andern Theil des Vitriolöls so weit ab, bis dieser in 3fach gewässerte Schwefelsäure übergegangen ist. $5(HO,SO^3) + 2C^4H^6O^2 = 2(HO,C^4H^6O^2,2SO^3) + 3HO,SO^3$. — Zu dieser Gleichung führen wenigstens die Versuche von DUFLOS, nach welchen bei Anwendung von absolutem Weingeist 80 Proc. und die von MILLON, nach welchen bei Anwendung von absolutem oder 85procentigem Weingeist 77 Proc. Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure werden, wobei es allerdings auffallend ist, dass bei 85procentigem Weingeist so viel Weinschwefelsäure entstehen soll, wie bei absolutem, da im ersteren Falle doch eine gröfsere Menge von Schwefelsäure zu dreifachgewässerter werden muss. — Bei den abweichenden An-

gaben Anderer kann man diese Gleichung noch nicht für ausgemacht halten, besonders nicht als bei allen Temperaturen gültig, da sich nach LIEBIG in der Hitze mehr Weinschwefelsäure bildet, als in der Kälte.

100 Th. eines Gemisches von gleichviel Vitriolöl und absolutem Weingeist würden hiernach enthalten: 55,102 Th. $HO,C^4H^6O^2,2SO^3$, 13,673 Th. $3HO,SO^3$ und 31,225 Th. überschüssigen absoluten Weingeist. Aber dieser überschüssige Weingeist muss von einer der beiden Säuren oder von beiden auch noch lose gebunden sein, da der Siedpunct eines solchen Gemisches erst über 100° liegt, und nach LIEBIG Chlor damit keine Salzsäure bildet.

Durch Erhitzen des Gemisches mit überschüssigem Wasser lässt sich wieder alle Weinschwefelsäure zerstören, indem das Wasser den Weingeist von der Schwefelsäure verdrängt. Destillirt man ein Gemisch von Vitriolöl und Weingeist unter öfterem Zusatz von Wasser, so geht aller Weingeist über, und der Rückstand hält blofs noch verdünnte Schwefelsäure und keine Weinschwefelsäure mehr. HENNEL.

b. *Bildung von Aether und Wasser.*

Ein Gemisch von 1 Th. Weingeist und 1 bis 2 Th. Vitriolöl im Destillationsapparat erhitzt, kommt zwischen 120 und 140° ins Sieden, entwickelt zuerst Aether, etwas unzersetzten Weingeist, hierauf bei 140° fast blofs Aether, hierauf bis 160° Aether mit Wasser, und wenn durch diese Zersetzung von Weingeist endlich die Schwefelsäure relativ überwiegend geworden ist, über 160° schwefligsaures Gas, Vinegas, Weinöl und andere unten zu betrachtende Producte, denen bis zu 200° noch wenig Aether beigemischt ist. Erhält man jedoch durch fortwährendes Zufliefsenlassen von Weingeist das Verhältniss von ungefähr 5 Th. Weingeist auf 9 Th. Vitriolöl gleich (IV, 527), so entstehen weder schweflige Säure, noch die nach dieser genannten Producte (mit Ausnahme einer kleinen Menge weinschwefelsauren Weinöls), sondern der Weingeist entwickelt sich im Verhältniss als er zuströmt, wiederum in Gestalt von Wasser und Aether, so dass eine gegebene Menge von Vitriolöl eine grofse Menge von Weingeist in Wasser und Aether überzuführen im Stande ist, wobei es jedoch immer mehr an ätherbildender Kraft verliert, so dass immer mehr unzersetzter Weingeist mit dem Wasser und Aether übergeht. Der Rückstand von der Aetherbereitung hält keine Weinschwefelsäure mehr, sondern gewässerte Schwefelsäure.

α. *Versuche mit Vitriolöl und absolutem Weingeist.*

Vitriolöl und absoluter Weingeist, zu gleichen Theilen gemischt und erhitzt, während frischer Weingeist in gleichem Maafse nachströmt, als er zersetzt wird, liefert anfangs ein Destillat von 0,768 spec. Gew. Hierauf steigt allmälig sein spec. Gew., bis sich das Vitriolöl durch, aus dem Weingeist erzeugtes Wasser in zweifach gewässerte Schwefelsäure verwandelt hat, wo es endlich das, 0,798 betragende, spec. Gew. des zufliefsenden Weingeistes erreicht, und fortwährend behält. MITSCHERLICH (*Pogg.* 31, 278).

Das Gemisch von 100 Th. (2 At.) Vitriolöl und 47,31 Th. (1 At.) absolutem Weingeist kommt bei 100° ins Sieden, und lässt von da bis zu 165° Aether übergehen; über 165° entwickelt es schweflige Säure u. s. w. Der Aether beträgt 22 Proc. des Weingeistes. — Während bei diesem Verhältnisse und bei gewöhnlichem Luftdruck das Sieden zwischen 130 und 140° beginnt, und von Anfang an Aether ohne allen Weingeist übergeht, so fängt in einem luftleer gepumpten Destillationsapparate, dessen Vorlage mit einer Kältemischung umgeben ist, das Sieden schon bei 86° an, und von hier bis zu 104° geht 1/4 des im Gemische befindlichen Weingeistes ohne allen Aether über, und zwi-

schen 104 und 145° entwickeln sich weifse Nebel, die sich zu einem gewürzhaft riechenden und scharfschmeckenden farblosen Oele und zu wässriger schwefliger Säure verdichten. Lässt man jetzt Luft in den Apparat und erhitzt weiter, so erhält man dennoch keine Spur Aether, sondern schweflige Säure, Vinegas u. s. w. Also erhält man bei aufgehobenem Luftdruck keinen Aether, sondern erst Weingeist, dann schon bei 104° eine Art Weinöl, nebst Wasser und schwefliger Säure. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 217 u. 218).

Ein Gemisch von gleichen Theilen Vitriolöl und absolutem Weingeist, längere Zeit zwischen 75 und 100° erhalten, gibt etwas Destillat von 0,817 spec. Gew., aus viel Weingeist und wenig Aether bestehend. Es fängt bei 112° schwach und in kleinen Blasen zu sieden an, was aber, wenn die Hitze nicht erhöht wird, bald aufhört, und liefert zwischen 111 und 116° ein Destillat von 0,792 spec. Gew., welches viel Aether und wenig Weingeist hält; auch die folgenden Destillate halten vorzüglich Aether mit wenig Weingeist, aber kein Wasser. — Erhält man ein Gemisch von 18 Th. Vitriolöl und 17 Th. absolutem Weingeist auf dem Wasserbade längere Zeit bei höchstens 100°, so zeigen die von Zeit zu Zeit untersuchten Destillate folgende Dichte und Zusammensetzung: *a.* hält 1 Theil Weingeist auf 2 Aether; — *b.* 0,775, sehr reiner, weinölfreier Aether; — *c.* 0,745, Aether, worunter eine Schicht Wasser; — *d.* ebenso. Also bildet sich schon unter 100° Aether; doch erfolgt diese Destillation äufserst langsam, und auch bei längerem Einwirken einer Hitze von 100° lässt sich nicht aller Aether gewinnen, sondern man erhält von den 35 Th. Gemisch nur $4\frac{1}{2}$ Th. Destillat, und es bleiben 27 Th. Rückstand, welcher aufser gewässerter Schwefelsäure wohl Isäthionsäure und vielleicht auch Aethionsäure hält. H. ROSE u. WITTSTOCK (*Pogg.* 48, 463). vgl. auch die Versuche Derselben mit höchstrectificirtem Weingeist. (IV, 575)

Ein unter Vermeidung der Erhitzung bereitetes Gemisch von gleichviel Vitriolöl und absolutem Weingeist, rasch zum Kochen erhitzt, liefert noch vor dem Kochen Destillat *a.* 0,776; — hierauf bei anfangendem Kochen: *b.* 0,808; — *c.* 0,800; — *d.* 0,786; — *e.* 0,776 (*a* und *e* homogene Gemische von Weingeist und Aether); — hierauf *f.* Aether von 0,761, worunter eine geringe wässrige Schicht; — dann *g.* Aether von 0,809 (Weinöl und schweflige Säure haltend), worunter eine gleich grofse wässrige Schicht. Also verdrängt der Aether allmälig den Weingeist, und diesem gesellt sich dann das Wasser bei. H. ROSE u. WITTSTOCK.

β. Versuche mit Vitriolöl und stärkerem Weingeist.

Vitriolöl von 1,665 [1,865?] spec. Gew. und Weingeist von 40 Bm rasch gemischt, wobei die Temperatur auf 106° steigt, dann destillirt, liefern zuerst Weingeist, $\frac{1}{20}$ des angewendeten betragend; hierauf ein Gemisch aus Weingeist und Aether; hierauf, wenn der Rückstand wenigstens $\frac{1}{4}$ seines Weingeistes verloren hat, weingeistfreien Aether, welcher überzugehen fortfährt, bis im Rückstand nur noch die Hälfte der ursprünglichen Weingeistmenge vorhanden ist. — Lässt man jetzt unter fortwährendem Erhitzen Weingeist langsam zum Rückstand fliefsen, so dass die Menge des Vitriolöls im Rückstande nie über $\frac{2}{3}$ desselben steigt, so geht fortwährend Aether über, und es bleibt ein röthlicher Rückstand. — Lässt man dagegen statt des Weingeistes Wasser hinzufliefsen, so geht, neben Wasser, nur noch wenig Aether über. — Erhitzt man ein langsam bereitetes Gemisch von Vitriolöl von $65\frac{1}{2}$° Bm und gleich viel Weingeist von 40° Bm schnell bis zum Kochen, bis Aether überzugehen anfängt, kühlt hierauf die Retorte durch feuchte Tücher ab, und neutralisirt den farblosen, stark nach Aether riechenden, Rückstand durch Kali, so liefert er bei der Destillation zur Trockne, wobei ein nicht geschwärzter Rückstand bleibt, aufser Weingeist eine Menge von Aether, 23 Proc. [?] des angewendeten Weingeistes betragend. — Bei raschem Mischen von 2 Th. Vitriolöl mit 1 Th. Weingeist von 40° Bm erhitzt sich das gelbbraune Gemisch auf 110°, und zeigt dabei neben dem Weingeistgeruch schon einen Aethergeruch, welcher nach einigen Stunden, unter dunkelbrauner Färbung der Flüssigkeit, einem bituminosen Geruch Platz macht. Bei der Destillation liefert es wenig Aether, dann gleich schweflige Säure, Weinöl u. s. w. BOULLAY (*J. Pharm.* 1, 106).

Erhitzt man ein Gemisch von gleichviel Vitriolöl und Weingeist in einer offenen Schale einige Zeit und lässt hierauf erkalten, unter fortwährendem Wegblasen des sich entwickelnden Aetherdampfs, um das Zurückfliefsen des sich etwa daraus verdichtenden Aethers zum Rückstande zu hindern, so entwickelt dieser bei Zusatz von Wasser dennoch Aetherdampf unter Aufbrausen. Also befindet sich in dem erhitzten Gemisch gebildeter Aether mit einer gewissen Kraft zurückgehalten, der aber beim Kochen ausgetrieben wird. Mitscherlich (*Lehrb.* Aufl. 4, 1, 246).

Bei gleichen Theilen Vitriolöl und Weingeist geht anfangs unzersetzter Weingeist über; bei 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Weingeist erhält man gleich im Anfange blofs Aether und Wasser. Das beste Verhältniss für die Aetherbildung ist 4 Th. Vitriolöl auf 3 Th. Weingeist. Geiger. — Destillirt man ein Gemisch von 9,6 Th. Vitriolöl und 7,2 Th. Weingeist von 0,842 spec. Gew. unter beständigem Zulassen von frischem Weingeist, bis das Destillat 57,6 Th. beträgt (also 46 Th. [1 At.] absoluter Weingeist verbraucht sind), so erhält man 40,8 Th. rohen oder ungefähr 33,6 Th. reinen Aether (wäre aller übergegangene Weingeist zersetzt worden, so hätten 37 Th. [1 At.] Aether erhalten werden müssen); der, 13,2 Th. betragende, bräunliche durchsichtige Rückstand in der Retorte hält Schwefelsäure, Wasser und Aether, und liefert bei der Sättigung mit kohlensaurem Baryt blofs schwefelsauren, nicht auch weinschwefelsauren Baryt. Geiger (*Repert.* 11, 85).

Vitriolöl von 1,920 [1,820?] spec. Gew. gibt mit gleich viel Weingeist, der bei 82,5° kocht, ein erst bei 115° kochendes Gemisch. Duflos (*Berl. Jahrb.* 27, 1, 76).

Ein Gemisch von 3 Th. Vitriolöl und 2 Th. starkem Weingeist (welches reichlichen Gehalt an Weinschwefelsäure zeigt) fängt bei 120 bis 122° an, den Aethergeruch zu entwickeln, und kommt bei 131° unter brauner Färbung in volles Sieden. Lässt man jetzt Weingeist hinzu, welcher bis auf 119° abkühlt, so dauert die Aetherbildung fort. Wenn man jetzt die Operation unterbricht, so hält der Rückstand noch Weinschwefelsäure. Wenn man dagegen ein gleiches Gemisch so lange bei 112 bis 118° erhält, bis im Rückstande 2 Th. Vitriolöl auf 1 Th. Weingeist kommen, dann rasch zum Sieden erhitzt, welches bei 144° eintritt, und wobei sich Aether, schweflige Säure und Weinöl entwickeln, und wenn man jetzt Weingeist hinzufliefsen lässt, und die Hitze $\frac{1}{2}$ Stunde lang zwischen 137 und 140° erhält, wobei Aether mit immer weniger schwefliger Säure und Weinöl übergeht, so hält der Rückstand keine Weinschwefelsäure mehr. Wenn man diesen Rückstand jetzt noch länger im Sieden erhält, ohne Weingeist zuzulassen, so geht wenig Wasser mit viel schwefliger Säure und mit Schwefelsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Vinegas über. — Hiernach zersetzt sich die bei niedriger Temperatur gebildete Weinschwefelsäure bei 140°, und der Rückstand hält oft keine Weinschwefelsäure mehr. Duflos (*Kastn. Arch.* 12, 170; 14, 301).

Mit dem Aether geht von Anfang an etwas Weinschwefelsäure über; zuletzt, wenn sich schweflige Säure zu entwickeln beginnt, auch weinschwefelsaures Weinöl, welches beim Verdunsten des zuletzt übergehenden Aethers zurückbleibt. Dieses Weinöl wird um diese Zeit erst gebildet; denn wenn man dem Gemisch von Vitriolöl und Weingeist Weinöl beimischt, so geht es gleich anfangs über; und wenn man eine Aetherdestillation unterbricht, ehe sich schweflige Säure entwickelt, und den erkalteten Rückstand mit Aether schüttelt, und diesen abgiefst und verdunstet, so bleibt keine Spur Weinöl. Das Vinegas entwickelt sich gleichzeitig mit schwefliger Säure und Weinöl, oder selbst noch etwas vor ihnen. Serullas (*Schw.* 55, 161).

Ein Gemisch von gleichen Theilen Vitriolöl und 85procentigem Weingeist fängt bei 112 bis 124° zu kochen an, liefert zuerst Weingeist; zwischen 124 und 127° Weingeist und Aether; dann zwischen 127 und 160° Aether und Wasser, worauf Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure u. s. w. eintritt. Liebig.

In einem Gemisch von 147 Th. (3 At.) Vitriolöl und 110 Th. (2 At.) 85procentigem Weingeist hat man, da der 85procentige Weingeist 1 At. absoluten Weingeist auf 1 At. Wasser hält, $3SO^3 + 2C^4H^6O^2 + 5HO = HO, C^4H^6O^2, 2SO^3 + 4HO, SO^3 + C^4H^6O^2$. Dieses Gemisch fängt bei 130° zu sie-

den an; liefert Aether mit sehr wenig Weingeist und, bei steigender Hitze, mit Wasser. Die gewässerte Weinschwefelsäure, $HO, C^4H^6O^2, 2SO^3$, kann in der Hitze in Aether und Vitriolöl zerfallen, $= C^4H^5O + 2(HO, SO^3)$. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 9, 1; auch *Pogg.* 31, 320).

Ein langsam bereitetes Gemisch von Vitriolöl mit gleichviel 90procentigem Weingeist, im Wasserbade destillirt, liefert zuerst ein Destillat von 0,833 spec. Gew., welches fast blofs Weingeist ist; hierauf Destillate von 0,787 und 0,789, welche fast blofs Aether sind, und hierauf geht mit dem Aether auch Wasser über. Bei wasserhaltigem Weingeist geht anfangs mehr unzersetzter Weingeist über, als bei absolutem, weil ersterer weniger vollständig in Weinschwefelsäure verwandelt wird [oder weil das Wasser im wasserhaltigen Weingeist das Vitriolöl schwächt]; nur unter 100° erhaltener Aether ist frei von Weinöl; nur die letzten Destillate halten Spuren; also ist zur Bildung des Weinöls stärkere Hitze oder längere Einwirkung der Hitze von 100° nöthig. Der Rückstand in der Retorte ist sehr wenig bräunlich, und riecht nicht nach schwefliger Säure. H. ROSE u. WITTSTOK.

Ein Gemisch aus gleich viel Vitriolöl und Weingeist von 0,820 spec. Gew. bis zur Entwicklung des meisten Aethers, aber nicht bis zur Verkohlung destillirt, hält jetzt nur noch $^2/_3$ oder $^3/_4$ der Weinschwefelsäure, die es vor der Destillation enthielt. HENNEL.

Destillirt man 3 Th. Vitriolöl mit 32 Th starkem Weingeist, so erhält man keinen Aether, selbst nicht, wenn im Rückstande das richtige Verhältniss zwischen Vitriolöl und Weingeist eingetreten ist. Schwächung des Vitriolöls durch das Wasser des Weingeistes kann nicht die Ursache sein, denn der übergegangene Weingeist zeigt sich im Gegentheil um 1 Grad schwächer, als vorher. BÜCHNER (*Br. Arch.* 24, 301).

γ *Versuche mit Vitriolöl und schwächerem Weingeist.*

4 Th. Vitriolöl, 2 Th. höchstrectificirter Weingeist und 1 Th. Wasser liefern bei der Destillation ein Gemisch von Aether und viel Weingeist. — Bei 2 : 1 : 1 erhält man keinen Aether, sondern blofs schwachen Weingeist, welcher so vollständig übergeht, dass der Rückstand bei fortgesetzter Destillation fast gar nicht gebräunt wird. DESLAURIERS (*J. Pharm.* 2, 483).

Destillirt man 100 Th. Vitriolöl, zuerst mit 20 Th. Wasser, dann mit 50 Th. absolutem Weingeist gemischt, und lässt absoluten Weingeist in dem Verhältniss zuströmen, dass das Volum des Gemisches dasselbe, und der Siedpunct immer auf 140° bleibt, so steigt das, zuerst 0,780 betragende, spec. Gew. des Destillats allmälig auf 0,798, welches dann im ganzen Verlauf der Destillation dasselbe bleibt. Anfangs ist es etwas geringer, weil das Vitriolöl noch etwas Wasser aufnimmt; später ist es constant das des hinzugelassenen Weingeistes. So lässt sich eine beliebige Menge Aether darstellen; denn die Schwefelsäure bleibt unverändert, nur dass sich etwas Säure verflüchtigt, oder durch fremdartige Beimischungen des Weingeistes zerstört wird. 100 Th. des in 2 Schichten erscheinenden Destillats halten 65 Aether, 17 Wasser und 18 Weingeist. — Sind 3 Th. Vitriolöl mit 2 Th. Wasser und mit absolutem Weingeist gemischt, und lässt man während des Kochens absoluten Weingeist hinzufliefsen, so geht anfangs wässriger Weingeist von 0,926 über, welcher kaum eine Spur Aether enthält; hierauf sinkt das spec. Gew. des Destillats allmälig auf 0,885 und endlich erreicht es das des zufliefsenden absoluten Weingeistes. — Ein Gemisch von gleich viel Vitriolöl und absolutem Weingeist, mit viel Wasser gemischt, lässt fast allen Weingeist unzersetzt übergehen, und liefert erst, wenn der Siedpunct auf 126° steigt, etwas Aether. MITSCHERLICH (*Pogg.* 31, 272).

Fügt man zu Vitriolöl soviel Wasser, dass es bei 145° kocht, und leitet während des Kochens im Destillirapparat Weingeistdampf von 100° hinein, so geht Aether, Wasser und $^1/_5$ unzersetzter Weingeist über. Eine Hitze, wodurch das Gemisch, falls kein Weingeistdampf hinzuträte, auf 130° erhalten werden würde, reicht hin, es auf 145° zu bringen, weil der Weingeist nicht blofs bei der Verdichtung seines Dampfes durch die Schwefelsäure, sondern auch bei seinem Zerfallen in Wasser und Aether Wärme entwickelt, welche Wärmemengen mehr betragen, als die bei der Verdampfung des Aethers und

Wassers latent werdenden. Wenn tropfbarer Weingeist ins Gemisch gelassen wird, so könnte er am Orte des Eintritts das Gemisch abkühlen, und es liefse sich dann (mit H. ROSE) annehmen, dass hier Weinschwefelsäure entstehen könne, die, sich im heifseren Gemisch verbreitend, in Aether und Schwefelsäurehydrat zerfiele; aber beim Eintreten des Weingeistes in Dampfgestalt erfolgt im Gegentheil Erhitzung. Uebrigens findet sich im Gemisch während der ganzen Operation etwas Weinschwefelsäure, die jedoch nur als Nebenproduct zu betrachten ist; man kann nicht annehmen, dafs sie bei derselben Temperatur zersetzt wird, bei welcher sie entsteht. MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 12; auch *Lehrb.*)

100 Th. Vitriolöl, mit 100 Th. Weingeist gemischt und einige Tage hingestellt, dann mit 200 Th. Wasser gemischt und destillirt, bis 280 Theile übergegangen sind, liefern weder Aether, noch schweflige Säure, und man erhält fast allen Weingeist und alle Schwefelsäure wieder. Entweder weil das Wasser die gebildete Weinschwefelsäure durch Aneignung aller Schwefelsäure zersetzte, oder weil es die Erhöhung der Temperatur hinderte. HENNEL.

Ein Gemisch von 100 Th. (2 At.) Vitriolöl, $18\frac{1}{2}$ Th. (2 At.) Wasser und 48 Th. (1 At.) absolutem Weingeist ($= 2SO^3 + C^4H^5O + 5HO$) kann keinen freien Weingeist enthalten, denn es liefert beim Durchleiten von trocknem Chlorgas keine Salzsäure, und es siedet erst bei 140°; das aus ihm übergehende Destillat hat 0,778 spec. Gew. und hält auf 100 Th. Aether 21,43 Wasser. — Ein Gemisch von 100 Th. (2 At.) Vitriolöl, 48 Th. (1 At.) Weingeist und 27 Th. (3 At.) Wasser ($= 2SO^3 + C^4H^5O + 6HO$) liefert ein Destillat von 0,797, welches auf 100 Th. Aether 22 Wasser hält. — Versetzt man ein Gemisch von 9 Th. Vitriolöl und 5 Th. Weingeist mit so viel Wasser, dass der Siedpunct unter 126° sinkt, so geht blofs Weingeist, kein Aether über. LIEBIG.

Theorie der Aetherbildung durch Vitriolöl.

Das Endresultat der Einwirkung von ungefähr 9 Th. Vitriolöl auf 5 Th. starken Weingeist zwischen 120 und 150° ist immer das Zerfallen des Weingeistes in Aether und Wasser, welche übergehen, während das Vitriolöl in einem wasserhaltigeren Zustande, zum Theil auch als Weinschwefelsäure zurückbleibt. Man kann daher im Allgemeinen sagen, dass der Weingeist durch die Einwirkung der Schwefelsäure in Aether und Wasser zersetzt wird, und zwar entweder nach der Formel $C^4H^6O^2 = C^4H^5O + HO$, oder wenn man das Atomgewicht des Aethers doppelt so grofs annimmt, nach der Formel $2C^4H^6O^2 = C^8H^{10}O^2 + 2HO$. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 95, 311) zeigte zuerst, dass der Aether Weingeist weniger Wasser sei. (Zwar hatten schon FOURCROY u. VAUQUELIN angenommen, die Schwefelsäure verwandle durch Wasserentziehung den Weingeist in Aether; aber zugleich, es werde durch die starke Hitze, welche der mit Vitriolöl gemischte Weingeist annimmt, bis er zum Sieden kommt, Kohle ausgeschieden, und der Aether sei Weingeist — Wasser und — Kohle.)

Sind auch die Chemiker hinsichtlich dieses Endresultats miteinander einverstanden, so weichen doch ihre Ansichten ab hinsichtlich der Ursache des Zerfallens des Weingeistes in Wasser und Aether und hinsichtlich der Umwandlung des Weingeistes, welche diesem Zerfallen etwa vorausgeht. Ist es chemische oder katalytische Kraft, welche den Weingeist in Aether und Wasser zersetzt? Zersetzt die Schwefelsäure den Weingeist unmittelbar in Aether und Wasser, oder erzeugt sie mit ihm zuerst Weinschwefelsäure, welche dann erst den Aether liefert?

Die Mehrzahl der Chemiker, wie HENNEL, SERULLAS, LIEBIG, MAGNUS, H. ROSE, DUMAS, GRAHAM, GERHARDT u. A., ist der Ansicht zugethan, dass chemische Kraft die Ursache sei, und dass zuerst Weinschwefelsäure entstehe, welche dann in Aether und Schwefelsäure zerfalle. Für diese Ansicht spricht HENNEL's Angabe, dass Schwefelsäure, mit so viel Wasser verdünnt, dass sie mit Weingeist keine Weinschwefelsäure liefert, bei der Destillation damit auch keinen Aether erzeugt, und dass im Gemisch von Vitriolöl und Weingeist die darin gebildete Weinschwefelsäure bei dem Abdestilliren des Aethers immer mehr abnimmt.

Im Gemisch von Vitriolöl mit höchstens gleich viel Weingeist hätte man einfach gewässerte Weinschwefelsäure, $HO,C^4H^6O^2,2SO^3$, verdünnte Schwefelsäure (vielleicht $3HO,SO^3$) und lose gebundenen Weingeist anzunehmen; die Weinschwefelsäure zerfiele in der Hitze in Aether und Vitriolöl, $HO,C^4H^6O^2,2SO^3 = C^4H^5O + 2(HO,SO^3)$. Das Vitriolöl bildet mit der dreifach gewässerten Schwefelsäure eine Säure mittlerer Concentration, welche durch Wasserverdampfung immer stärker wird, und mit dem lose gebundenen Weingeist in der Retorte bleibt.

Da bei fortwährendem Hinzulassen von Weingeist zum siedenden Gemisch sich fortwährend Aether bildet, so ist anzunehmen, dass sich auch die Weinschwefelsäure fortwährend erzeugt, der Entwicklung des Aethers vorausgehend. Hierdurch wird man zu der Annahme genöthigt, dass in demselben Gemisch gleichzeitig Weinschwefelsäure zersetzt und gebildet wird. Diese Schwierigkeit würde nicht gehoben, wenn man annehmen wollte, in dieser hohen Temperatur bilde sich keine Weinschwefelsäure mehr, sondern die Schwefelsäure entziehe dem Weingeist ohne Weiteres HO, und mache den Aether frei; denn alsdann wäre eben so schwer zu begreifen, warum die Schwefelsäure bei derselben Temperatur, bei welcher sie dem Weingeist HO entzieht, dieses HO auch wieder neben dem Aetherdampf entwickelt.

Liebig (*Pogg.* 31, 350) sucht diese Schwierigkeit auf folgende Weise zu beseitigen: Die Hitze, bei welcher sich die Weinschwefelsäure zersetzt, liegt nicht weit unter derjenigen, bei welcher die im Gemisch befindliche verdünnte Schwefelsäure Wasserdampf entwickeln würde; denn $3HO,SO^3$ siedet bei 163 bis 170°, $4HO,SO^3$ bei 136 bis 141° und $5HO,SO^3$ bei 118 bis 122°; die Aetherbildung beginnt bei 124° und ist bei 140° am stärksten, wo kein Weingeist mehr, sondern blofs Aether und Wasser entwickelt wird. An dem Orte in der Flüssigkeit, wo sich durch Zersetzung von Weinschwefelsäure Aetherdampf entwickelt, kann kein Wasser verdunsten, denn es bleibt hier Vitriolöl zurück; aber beim Aufsteigen der Aetherblasen in der Flüssigkeit beladet sich der Aetherdampf mit einer der Temperatur angemessenen Menge von Wasserdampf (I, 235), welchen er der verdünnten Schwefelsäure des Gemisches entzieht, und so geht Aether und Wasser zugleich über. Die Entwicklung des Aetherdampfs und die des Wasserdampfs sind also 2 verschiedene Processe, die an verschiedenen Stellen im Gemisch vor sich gehen.

So wird es allerdings erklärlich, wie sich Aether und Wasser zugleich entwickeln können, aber noch nicht genügend, wie bei einer Hitze, bei der die Weinschwefelsäure zersetzt wird, wieder neue entstehen kann, worauf auch Masson (*Ann. Chim. Phys.* 69, 226) aufmerksam macht. H. Rose bemerkt allerdings, dass da, wo der Weingeist ins Gemisch fliefst, eine Abkühlung des letzteren eintritt, die es möglich macht, dass sich hier wieder Weinschwefelsäure bildet, welche dann, sich im heifsen Gemisch verbreitend, wieder zersetzt wird. Dass aber auch diese Erklärung nicht ausreicht, ergibt sich aus Mitscherlichs Versuch (IV, 575 bis 576), bei welchem beim Hinzuleiten des Weingeistes in *Dampfgestalt* zu dem bei 145° siedenden Gemisch von Vitriolöl und Wasser fortwährend Aether und Wasser erzeugt wird, da doch an der Stelle des Gemisches, wo der Weingeistdampf eintritt und sich verdichtet, statt der Abkühlung stärkere Erhitzung eintreten muss. Diese bedeutende Schwierigkeit bei der Annahme der Aetherbildung aus Weinschwefelsäure ist daher immer noch nicht gehoben; da aber alle übrige Umstände am meisten für diese Theorie sprechen, so steht zu hoffen, dass die Aufklärung dieser Dunkelheit weiteren Forschungen gelingen wird. Vor der Hand lässt sich schon darauf aufmerksam machen, dass da, wo der Weingeistdampf eintritt, er im Ueberschuss einwirkt, also vielleicht selbst bei 145° im Stande ist, das Wasser aus der umgebenden gewässerten Schwefelsäure theilweise zu verdrängen und Weinschwefelsäure zu bilden, welche sich dann in der übrigen Flüssigkeit, in der die gewässerte Schwefelsäure vorwaltet, wieder in Aether und Vitriolöl zersetzt. Bei diesen loseren und sich ungefähr das Gleichgewicht haltenden Affinitäten des Wassers und des Weingeistes zur Schwefelsäure wäre Berthollet's Gesetz der Theilung

der Schwefelsäure zwischen dem Wasser und dem Weingeist im Verhältniss der chemischen Masse beider Stoffe, die am Ort des Eintritts des Weingeistdampfs statt findet, zulässig, und es ist dieser Theorie ganz gemäfs, dass ein Theil Weingeist unverbunden bleibt, daher, wie MITSCHERLICH fand, $\frac{1}{5}$ des zuströmenden Weingeistdampfs unverändert mit dem Aetherdampf entweicht. Ueberhaupt lässt sich kein bestimmter Hitzgrad festsetzen, bei welchem die Weinschwefelsäure unter allen Umständen zerfällt. Die concentrirte Säure für sich zersetzt sich schon bei schwachem Erhitzen. In dem Gemisch von gleichen Theilen Vitriolöl und Weingeist zersetzen sich die ersten Mengen zwischen 127 und 160°; aber der in dem Rückstande mit starker Schwefelsäure vermischt bleibende Theil der Weinschwefelsäure erst bei noch stärkerem Erhitzen. Demnach scheint concentrirte Schwefelsäure die Zersetzung der Weinschwefelsäure durch Erhitzen zu erschweren, was auf eine Verbindung der beiden Säuren hindeuten möchte.

Ob derjenige Theil des Weingeistes, welcher in einem Gemisch von etwa gleichen Theilen Vitriolöl und Weingeist vorhanden ist, ohne in Weinschwefelsäure übergegangen zu sein, später, nach Zersetzung eines Theils der Weinschwefelsäure in der Hitze auch noch Weinschwefelsäure und hierauf Aether liefert, diese Frage ist noch nicht bestimmt entschieden. Denn solche Gemische und selbst Vitriolöl-reichere liefern neben dem Aether immer auch Weingeist. Berücksichtigt man ferner, dass das erhitzte Gemisch mehr Weinschwefelsäure enthält, als das kalte, also beim Erhitzen die Menge des freien Weingeistes verringert wird, so wäre es möglich, dass sämmtlicher im erhitzten Gemisch frei gebliebene Weingeist unverändert überdestillirt. Sollte es erwiesen werden, dass auch dieser Theil im Verlauf der Aetherdestillation zu Weinschwefelsäure und dann zu Aether würde, dann wäre allerdings die zuletzt gegebene Erklärung, dass der Weingeist an einzelnen Stellen des Gemisches im Ueberschuss einwirken muss, um neue Weinschwefelsäure zu bilden, unzulässig.

Nach dieser Theorie ist die Bildung des Aethers durch Schwefelsäure im Einklang mit der durch Phosphorsäure, Arsensäure, Ueberchlorsäure, Fluorboron, Chlorzink, Einfach-Chlorzinn u. s. w. Alle diese Stoffe binden *sowohl das Wasser als den Weingeist* besonders innig. Bei Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure entstehen Weinschwefelsäure, Weinphosphorsäure und Weinarsensäure; haben die Verbindungen der übrigen genannten Stoffe mit Weingeist auch weniger Ausgezeichnetes, so werden sie doch alle erst bei starker Hitze zersetzt, und hierbei entlassen sie in Folge der Affinität der gesteigerten Wärme zum Aether und der genannten Stoffe zum Wasser (wodurch die Affinität überwunden wird, durch welche die Bestandtheile des Aethers und Wassers zum Weingeist zusammengehalten werden) den einen Theil des Weingeistes als Aether, während der andere als Wasser oder seinen Bestandtheilen nach zurückgehalten wird.

Das Beispiel von Chlorzink und Chlorzinn zeigt, dass keineswegs blofs saure (sogenannte elektronegative) Stoffe fähig sind, Aether zu bilden. Dass nicht auch Chlorcalcium Aether erzeugt, scheint daher zu rühren, dass es den Weingeist schon bei ungefähr 120° entlässt, und noch weniger können viele ihres Krystallwassers beraubte Salze wirken, die zwar gröfstentheils das Wasser sehr fest halten, aber den Weingeist leicht verlieren. Mit wasserfreien fixen Alkalien hat es ein besonderes Bewenden (s. *Verbindungen des Weingeists*). Es liefse sich zwar die Erfahrung von H. ROSE und WITTSTOCK (IV, 573) entgegensetzen, nach welcher ein Gemisch aus Vitriolöl und Weingeist noch unter 100° etwas Aether sehr langsam entwickelt. Vielleicht wirkt hierbei die Adhäsion der Luft im Apparat und des sich entwickelnden Weingeistdampfs zum Aetherdampf mit, so dass ein Gemenge von Luft, Weingeistdampf und Aetherdampf entsteht. Dass aber eine gewisse stärkere Hitze zur Aetherbildung nöthig ist, beweist der Versuch von KUHLMANN (IV, 572 bis 573), wonach Vitriolöl, mit absolutem Weingeist im Vacuum erhitzt, keinen Aether, sondern anfangs Weingeist, hierauf Weinöl liefert.

Theorien der Aetherbildung, die auch auf die Wirkung der Affinität gegründet sind, aber von der hier vorgetragenen abweichen, sind gegeben

worden von SERTÜRNER (*Kastn. Arch.* 7, 436); — GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 13, 78); — THÉNARD (*Traité de Chim. éd.* 4, 4, 146); — HEEREN (*Pogg.* 7, 198); — VAN MONS (*Taschenb.* 1822, 175); — DULK (*Berl. Jahrb.* 29, 1, 11); — GEIGER (*Repert.* 11, 58); — FECHNER (*Schw.* 49, 75; 52, 92); — DUMAS u. BOULLAY (*J. Pharm.* 14, 10); — GRAHAM (*Lehrb.*).

Nach MITSCHERLICHS *Contacttheorie* wird einfach angenommen, die Schwefelsäure habe, ohne sich dabei selbst zu verbinden oder zu zersetzen, in der Hitze das Vermögen, den Weingeist in Aether und Wasser zu zersetzen (s. katalytische Kraft I, 110). Die bloſse Hitze kann diese Zersetzung des Weingeistes nicht bewirken, denn durch eine glühende Röhre geleitet, gibt er keinen Aether. Es ist die Gegenwart einer Contactsubstanz nöthig, und diese muss elektronegativer Natur sein. [Aber Chlorzink ?] Die Weinschwefelsäure ist nur ein Nebenproduct, und zur Aetherbildung keine nothwendige Bedingung. Weder wässrige Weinschwefelsäure, noch ihre Salze liefern beim Erhitzen Aether [vgl. jedoch *Weinschwefelsäure*]. MITSCHERLICH (*Lehrb.* Aufl. 4, 1, 247 u. 255). — Hiermit sind allerdings viele Schwierigkeiten gehoben, aber an der Stelle der Erklärung des Vorgangs ist eine Benennung desselben gegeben, welche nicht befriedigen kann. GM. — Trägt die in einem Gemisch von 100 Th. Vitriolöl und 55 Th. 85-procentigem Weingeist gebildete Weinschwefelsäure nichts zur Aetherbildung bei, sondern bloſs der freibleibende Weingeist, dessen Menge (wenn man auch nur annimmt, dass $^2/_3$ der Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure werden, und $^1/_3$ zu verdünnter Schwefelsäure) bloſs 13,3 Th. beträgt, so müsste ein solches Gemisch (nur 8,8 Th.) Aether liefern, während doch bei der Fortsetzung der Destillation, bis der Rückstand sich zu zersetzen beginnt, 30 Th. Aether und 9 Th. Weingeist erhalten werden. [Hier ist ein Druckfehler zu vermuthen; da immer viel Weingeist im Rückstande bleibt, so erscheint die Ausbeute an Aether zu groſs.] Ein Gemisch von 100 Th Vitriolöl, 40 Th. Wasser und 50 Th. Weingeist, in eine Glasröhre eingeschmolzen und mehrere Stunden hindurch bei 140° erhalten, erzeugt keine Spur Aether. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 115).

c. *Bildung von schwefliger Säure, Vinegas, Weinöl* u. s. w.

Ein Gemisch aus Weingeist und 3 bis 4 Th, Vitriolöl (oder ein mit mehr Weingeist bereitetes Gemisch, welches man so lange erhitzt hat, bis es unter steigender Hitze den meisten Weingeist in Gestalt von Aether und Wasser verloren hat, und dessen Siedpunct ungefähr auf 160° gestiegen ist) entwickelt zwischen 160 und 180° unter Schwärzung und Verdickung nur noch wenig Aether, und daneben Wasser, schwefligsaures Gas, kohlensaures Gas, Kohlenoxydgas, Vinegas, weinschwefelsaures Weinöl, Essigsäure, Essigvinester und Spuren von Ameisensäure, bläht sich beträchtlich auf, und lässt endlich concentrirte Schwefelsäure und eine kohlige, Schwefelsäure haltende Masse, die Thiomelansäure.

Sobald beim Destilliren eines Gemisches von gleichen Theilen die schweflige Säure erscheint, geht kaum noch Aether über; wenn der Rückstand zu $^4/_5$ aus Vitriolöl besteht, so fängt die Entwicklung des Vinegases an; wenn kein Weinöl mehr übergeht, so entwickelt sich bloſs noch Wasser, schweflige Säure und Kohlensäure, und beim Erhitzen bis zur Trockne sublimirt sich Schwefel. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 23, 203).

Ein Gemisch von 1 Th. Weingeist und 3 Th. Vitriolöl gibt keinen Aether, sondern unter starkem Aufblähen schweflige Säure, Weinöl, Vinegas und Kohlensäure. BOULLAY (*J. Pharm.* 1, 109).

Ein Gemisch von 1 Th. Weingeist und 2 Th. Vitriolöl gibt nur wenig Aether, hierauf Weinöl u. s. w. DESLAURIERS (*J. Pharm.* 2, 483).

Ein Gemisch von 100 Th. 97,5-procentigem Weingeist und 394 Th. Vitriolöl entwickelt, neben Aether, Wasser und Weinöl, schwefligsaures und

Vinegas, ungefähr zu gleichen Maafsen, und lässt im Rückstand Schwefelsäure und 21,44 Th. kohlige Materie (Thiomelansäure), welche, nicht durch Wasser zu entziehende, Schwefelsäure innig gebunden enthält. BISCHOF (*Schw.* 41, 319).

Ein Gemisch aus gleichen Theilen liefert zwischen 124 und 126° Aether mit Weingeist, zwischen 126 und 169° Aether mit Wasser, besonders reichlich bei 140°; es fängt bei 160° an, sich zu schwärzen, und bei 167°, schweflige Säure zu entwickeln, worauf zwischen 176 und 180° auch Vinegas u. s. w. übergehen. Das schwefligsaure und das Vinegas entwickeln sich zu gleichen Maafsen. — Bei 3 Th. Vitriolöl auf 1 Th. Weingeist fängt das Gemisch erst bei 150° an zu kochen und etwas Aether zu liefern; bei 4 Th. Vitriolöl erst bei 170°; aber unmittelbar über 170° werden die Bestandtheile des sich aus der übrigen Weinschwefelsäure entwickelnden Aethers durch die concentrirte Schwefelsäure zersetzt, so dass nur noch wenig Aether, sondern Wasser, schweflige Säure u. s. w. übergehen. Es kann auch, besonders bei grofsem Ueberschuss von Schwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlenoxydgas übergehen. Die im Gemisch gebildet gewesene Weinschwefelsäure scheint sich anfangs in Isäthionsäure zu verwandeln, bis sie endlich zu gewässerter Schwefelsäure wird. LIEBIG.

Gleiche Theile Vitriolöl und absoluter Weingeist liefern bis zu 165° Aether und Wasser, hierauf Wasser, viel schweflige Säure, Vinegas, Weinöl und etwas Essigsäure. Bei 180° bläht sich der Rückstand auf. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 217).

Das Gemisch zu gleichen Theilen liefert zwischen 120 und 165° Weingeist, Aether und Wasser; zwischen 150 und 160° blofs Aether und Wasser; zwischen 160 und 165° schwefligsaures, Vine- und kohlensaures Gas, nebst wenig Aether; dieser verschwindet von 175° an völlig, während, aufser den genannten Gasen, Wasser und weinschwefelsaures Weinöl übergeht. Das Gasgemenge hält schwefligsaures Gas und Vinegas ungefähr zu gleichen Maafsen und aufserdem kohlensaures Gas, $^1/_6$ bis $^1/_3$ des Vinegases betragend. Endlich bleibt gewässerte Schwefelsäure, Isäthionsäure und schwefelsaure Kohle. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 15, 13).

SCHEELE erhielt keine Kohlensäure; PROUST (*A. Gehl.* 3, 41) erhielt weder Essigsäure, noch Schwefel; DUFLOS erhielt nicht blofs Essigsäure, sondern auch Essigvinester. Das Kohlenoxydgas wurde zuerst von J. DAVY (*Ed. J. of Sc.* 6, 43), dann von REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 168) nachgewiesen. (vgl. IV, 521.)

1 Unze Weingeist von 0,8 spec. Gew. mit 4 Unzen Vitriolöl erhitzt, so lange sich Gas entwickelt, liefert, nach der Absorption der schwefligen Säure und Aetherdämpfe durch Wasser, $11^1/_4$ Liter Gasgemenge. Die ersten $^5/_{15}$ des übergehenden Gases sind Vinegas, ohne Kohlenoxydgas, aber mit wenig kohlensaurem Gas, welches sich schon im ersten $^1/_{15}$ vorfindet, und von da an immer mehr zunimmt; die folgenden $^5/_{15}$ sind Vinegas mit mehr kohlensaurem Gas und höchstens 4 Proc. Kohlenoxydgas. Im elften und zwölften $^1/_{15}$ haben kohlensaures und Kohlenoxydgas schon bedeutend zugenommen. Die dreizehnten, vierzehnten und fünfzehnten $^1/_{15}$ bestehen gröfstentheils aus Kohlenoxydgas mit viel kohlensaurem und wenig schwefligsaurem Gas; das Vinegas ist hier fast ganz verschwunden. A. VOGEL, Sohn (*J. pr. Chem.* 25, 300). — FARADAY vermuthet, auch Sumpfgas erhalten zu haben (IV, 521).

Leitet man zu Vitriolöl, welches in einer tubulirten Retorte auf 160° erhalten wird, die Dämpfe des absoluten Weingeistes, so entwickeln sich schwefligsaures und Vine-Gas, es destilliren Wasser und Weinöl über, und in der Retorte bleiben gewässerte Schwefelsäure, Isäthionsäure und sich ausscheidende und die Masse verdickende Thiomelansäure. LOSE (*Pogg.* 47, 619).

Wenn man durch ein bei 160 bis 165° siedendes Gemisch von 10 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser den Dampf von 80procentigem Weingeist leitet, so verwandelt sich dieser fast vollständig in Vinegas und Wasserdampf, und es ist diesen nur etwas Weingeistdampf und sehr wenig Aetherdampf beige-

mengt. Die saure Flüssigkeit bleibt farblos, und setzt nur bei längerer Fortsetzung des Versuchs etwas Kohle ab, besonders, wenn die Hitze über 170° steigt; also sind diese Verkohlungsproducte unwesentlich für die Erzeugung des Vinegases. Die Schwefelsäure, welche bei schwächerer Hitze durch Contactwirkung den Weingeist in Aether und Wasser zersetzt, zersetzt ihn bei 160° ebenfalls durch blofse Contactwirkung in Vinegas und Wasser. Mitscherlich (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 12; auch *Lehrb.* Aufl. 4, 1, 195).

Eine genügende Theorie der Zersetzung des Weingeistes durch überschüssige Schwefelsäure ist vor der Hand nicht zu geben. Wenn auch im Allgemeinen festgesetzt werden dürfte, dass in solchen Gemischen die Weinschwefelsäure durch die überschüssige Schwefelsäure bis zu einem gewissen höheren Hitzgrade vor der Zersetzung geschützt ist, und dass dann bei Ueberschreitung desselben eine tiefere Zersetzung des Weingeistes in der Weinschwefelsäure eintritt, als wenn sich die mit weniger Schwefelsäure gemischte Weinschwefelsäure schon bei niedriger Temperatur in Aether und Wasser verwandelt, so scheint es doch, dass hierbei mehrere Zersetzungen neben einander vor sich gehen. So scheint aus Mitscherlichs Versuch hervorzugehen, dass die Bildung des Vinegases unabhängig ist von der des schwefligsauren Gases, Weinöls u. s. w. Es scheint also 1. ein Theil des in der Weinschwefelsäure enthaltenen Weingeists einfach in Vinegas und Wasser zersetzt zu werden, indem die überschüssige concentrirtere Schwefelsäure dem Weingeist nicht blofs, wie bei der Aetherbildung, den halben Sauerstoff, sondern sämmtlichen in Gestalt von Wasser entzieht. $C^4H^6O^2 = C^4H^4 + 2HO$. — 2. Die Bildung der schwefligen Säure, des schwefelsauren Weinöls und der Thiomelansäure scheint wesentlich mit einander verknüpft zu sein; denn mit dem Beginn der Entwicklung der schwefligen Säure erfolgt auch Destillation von weinschwefelsaurem Weinöl und Bräunung des Gemisches. Da aber die stöchiometrische Zusammensetzung des weinschwefelsauren Weinöls und der Thiomelansäure nicht sicher ermittelt ist, so lässt sich hierfür keine Gleichung geben. Balard (*N. Ann. Chim. Phys.* 12, 326) vermuthet, das Weinöl sei blofs durch Einwirkung der Schwefelsäure verändertes Fuselöl, welches selten dem Weingeiste fehle. Da jedoch die reinen weinschwefelsauren Salze beim Erhitzen viel mehr Weinöl liefern, als der Weingeist, und in ihnen kein Fuselöl angenommen werden kann, so ist diese Ansicht wohl nur in so weit gegründet, als man vermuthen kann, bei der Destillation fuseligen Weingeists mit Schwefelsäure mische sich dem wirklichen weinschwefelsauren Weinöl Fuselöl bei. Hiermit hängt wohl auch Marchands (*J. pr. Chem.* 15, 8) Erfahrung zusammen, nach welcher das Gemisch von Vitriolöl mit Weingeist trübe erscheint, welche Trübung bei Wasserzusatz anfangs zunimmt, dann allmälig verschwindet. Er schliefst hieraus, dass sich gleich beim Mischen das Weinöl erzeuge; doch könnte das Trübende Fuselöl sein; wäre es Weinöl, so müsste es gleich vom Anfange der Destillation an von den Aetherdämpfen mit übergerissen werden. — 3. Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche vorzüglich erst gegen das Ende der Destillation von Weingeist mit überschüssigem Vitriolöl auftreten, entstehen wahrscheinlich neben schwefliger Säure durch die oxydirende Wirkung der Schwefelsäure. Die Essigsäure: $C^4H^6O^2 + 4SO^3 = C^4H^4O^4 + 4SO^2 + 2HO$; — die Ameisensäure und Kohlensäure: $C^4H^4O^4 + 6SO^3 = C^2H^2O^4 + 2CO^2 + 6SO^2 + 2HO$; die Ameisensäure, von der nur selten Spuren erhalten wurden, zersetzt sich wohl gröfstentheils sogleich wieder durch die weiter einwirkende Schwefelsäure in 2CO und 2HO. Nur steht dieser Vermuthung der Umstand entgegen, dass sich früher Kohlensäure entwickelt, als Kohlenoxyd, da doch nach Obigem mit der Kohlensäure gleichzeitig Ameisensäure entsteht, welche dann sogleich Kohlenoxyd entwickeln müsste. — 4. Der sich beim Erhitzen des Rückstands bis zur Trockne sublimirende Schwefel ist von der Zersetzung der Thiomelansäure abzuleiten.

Thiomelansäure.

G. Bischof. *Schw.* 41, 319. — Erdmann u. Marchand. *J. pr. Chem.* 15, 13. — Lose. *Pogg.* 47, 619. — Erdmann. *J. pr. Chem.* 21, 291; auch *Ann. Pharm.* 37, 82.

Die Schwefelsäure-haltende kohlige Masse, welche sich bei stärkerem Erhitzen des Weingeists mit Vitriolöl ausscheidet. Da ihre Zusammensetzung noch unsicher ist, so möge es erlaubt sein, sie hier einzuschalten.

Darstellung. 1. Man leitet in eine halb mit rectificirtem Vitriolöl gefüllte und auf 160° erhitzte tubulirte Retorte so lange den Dampf von absolutem Weingeist, bis sich die Masse verdickt, verdünnt mit Wasser und wäscht die kohlige Masse mehrere Tage mit heifsem Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr Chlorbaryum trübt. Sie schwillt hierbei stark auf, und löst sich endlich ein wenig unter bräunlicher Färbung des Wassers. Lose. Eben so verfährt Erdmann, nur dass Er auch mit Ammoniak digerirt.

2. *a.* Man erhitzt 1 Th. absoluten Weingeist mit 8 bis 10 Th. [rectificirtem?] Vitriolöl so lange in einem Sandbade, bis der Rückstand in Gestalt schwammiger Klumpen erscheint, spült diese mittelst Wassers aus der Retorte, wäscht so lange mit Wasser, bis dieses keine Schwefelsäure mehr aufnimmt, zerreibt den Rückstand mit Wasser zum feinsten Brei, und wäscht wieder mit Wasser aus, welches noch viel Schwefelsäure aufnimmt. Erdmann. — *b.* Man verfährt eben so, erhitzt aber über 180° hinaus, bis die Masse trocken zu werden beginnt. Erdmann.

Eigenschaften. Nach dem Trocknen rein schwarze, leichte, dichte Masse, von glänzendem Bruche. Lose. Aufsen matt, aber von glänzendem Bruche; nach völligem Trocknen äufserst schwer zu pulvern, nach unvollständigem leicht zu einem weichen Pulver zerreiblich. Röthet im frischgewaschenen noch feuchten Zustande Lackmuspapier. Verliert nach dem Trocknen an der Luft noch viel Wasser beim Erhitzen. Erdmann.

	Lose	Erdmann		Ungefähre Berechnung.		
	(1)	(2,a)	(2,b)			
C	62,76	67,72	68,47	28C	168	67,74
H	4,01	3,33	2,26	8H	8	3,23
O	27,00	22,40		7O	56	22,58
S	6,23	6,55		S	16	6,45
	100,00	100,00		$C^{28}H^8O^4,SO^3$?	248	100,00

Erdmann's Präparate waren bei 150° getrocknet; Derselbe zieht die Formel $C^{80}H^{24}O^{20}S^3$ vor; Lose gibt nach seiner, sehr abweichenden Analyse die Formel $C^{27}H^{10,5}O^9S = C^{27}H^{4,5},6HO,SO^3$.

Zersetzungen. Die Thiomelansäure liefert bei der trocknen Destillation Schwefelkohlenstoff, Schwefel und wenig Hydrothion, Bischof; Wasser, Kohlensäure, schweflige Säure, Hydrothion, Schwefel und ein braunes Oel. Marchand u. Erdmann. Lose erhielt dieselben Producte, nur kein Oel. — Sie verbrennt äufserst schwierig und lässt nach mehrstündigem Glühen über der Weingeistlampe an der Luft noch einen kohligen Rückstand, der beim Befeuchten mit Salpetersäure völlig verbrennt. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure wird sie völlig zersetzt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt sie unter Aufblähen ein brennbares Gas, und lässt ein geschmolzenes weifses Gemisch von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium. Sie wird weder durch andere kochende Säuren, als Salpetersäure, noch durch kochende ätzende Alkalien zersetzt. Lose.

Verbindungen. Die Säure löst sich weder in Wasser, noch in Alkalien, nimmt jedoch aus wässrigen Alkalien, sowie aus wässrigem Bleizucker eine bestimmte Menge Basis in sich, um ein unlösliches Salz zu bilden, welches im Aeufsern der freien Säure gleicht. Erdmann.

Das *Ammoniaksalz* erhält man *a.* durch Digestion der nach 2 bereiteten Säure mit Ammoniak von einer steten Zusammensetzung. — Folgende Bereitungsweisen dagegen liefern ein Salz von veränderlicher Zusammensetzung, wohl weil wegen zu kurzen und schwachen Erhitzens des Weingeists mit Vitriolöl kleine Mengen anderer Producte beigemengt bleiben: *b.* Man behandelt das nach 1 bereitete Salz mit Ammoniak. — *c.* Man erhitzt 1 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gew. mit 6 Th. rauchendem Vitriolöl so lange in einer Retorte, bis das entweichende Gas nicht mehr brennbar ist, wäscht den Rückstand wiederholt mit Wasser, kocht ihn dann mit verdünntem Ammoniak und

wäscht ihn so lange mit kochendem Wasser, bis dieses nicht mehr Chlorbaryum trübt. — *d.* Man verfährt wie bei *c*, nur dass statt des rauchenden Vitriolöls rectificirtes angewendet wird. — Die Verbindung entwickelt mit wässrigem Kali reichlich Ammoniak, und geht in das Kalisalz über. ERDMANN.

ERDMANN, nach dem Trocknen bei 150°:

	a	b	c	d
C	64,3	64,30	66,11	65,58
H	3,8	3,33	3,78	4,55
O+N		24,88	21,19	21,49
S		7,49	8,92	8,38
		100,00	100,00	100,00

Kalisalz. — Man kocht die nach 2 bereitete Säure noch feucht mit Kalilauge, und wäscht die Masse so lange mit kochendem Wasser, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt. Das Waschwasser färbt sich durch wenig zart darin vertheiltes, aber nicht gelöstes Salz bräunlich, und setzt es bei der Sättigung mit Kochsalz ab. ERDMANN.

ERDMANN, nach dem Trocknen bei 150°; im Mittel:

KO	11,35
C	59,78
H	2,91
O	20,26
S	5,70
	100,00

Barytsalz. — Die Thiomelansäure, mit wässrigem Chlorbaryum gekocht, entwickelt Salzsäure, und liefert nach dem Auswaschen ein Barytsalz, welches frei von Chlor ist, und beim Verbrennen 16,61 Proc. schwefelsauren Baryt lässt. ERDMANN.

Bleisalz. — Durch Kochen der Säure mit wässrigem Bleizucker, wobei Essigsäure entwickelt wird, und Auswaschen. Die Verbindung ist frei von Essigsäure, und lässt, nach dem Trocknen verbrannt, 31,13 Proc. schwefelsaures Bleioxyd. ERDMANN.

Die Analysen dieser Salze stimmen nicht genügend mit einander überein; wahrscheinlich drangen die Basen wegen der Unlöslichkeit der Säure meistens nur unvollständig ein. GM.

14. Die *Phosphorsäure* wirkt der Schwefelsäure in so fern ähnlich, als sie mit dem Weingeist eine der Weinschwefelsäure entsprechende Weinphosphorsäure erzeugt, und als sie durch wasserbildende Kraft Aether, Vinegas und eine Art Weinöl bildet, aber es fallen bei ihr die oxydirenden Wirkungen hinweg.

100 Th. sehr concentrirte Phosphorsäure (welche, in Wasser gelöst und mit überschüssigem Barytwasser gefällt, 218 Th. phosphorsauren Baryt liefern würden) in 100 Th. 95procentigem Weingeist gelöst, und 24 Stunden mit Eis umgeben hingestellt, liefern 150 Th. phosphorsauren Baryt, und nach kurzem Aufkochen 148 Th. — Also beträgt die Menge der in Weinphosphorsäure verwandelten Phosphorsäure ungefähr 1/4 der angewendeten Säure, und die Hitze vermehrt diese Menge nur wenig. PELOUZE (*J. Chim. méd.* 9, 141). s. *Weinphosphorsäure.*

Trockne Phosphorsäure, durch Verbrennen von Phosphor in trocknem Sauerstoffgas dargestellt, in wenig absolutem Weingeist gelöst, liefert unter starker Wärmeentwicklung einen Syrup, der beim Erhitzen keinen Aether, sondern blofs Vinegas entwickelt. — Ist jedoch der Weingeist vorwaltend, so fängt das Gemisch bei 80° zu sieden an, liefert bis zu 140° Weingeist, und hört dann zu sieden auf, bis die Hitze auf 175° gestiegen ist, wo anfangs sehr wenig Aether übergeht, hierauf zwischen 175 und 200° Vinegas und etwas saures dickliches Destillat, welches das Barytwasser nicht fällt. Der Rückstand bleibt während der ganzen Arbeit farblos. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 217).

Der Weingeist liefert bei der Destillation selbst mit grofsen Mengen von Phosphorsäure [-Hydrat?] nur wenig Aether, der weder Weinöl noch weinphosphorsaures Weinöl enthält. Der Rückstand liefert unter Verkohlung Vinegas, Wasser und wenig, auf dem Wasser schwimmendes Oel, im Geruch vom Weinöl verschieden. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 39, 152; auch *Schw.* 55, 170).

Die Aetherdarstellung durch Phosphorsäure nach BOULLAY s. (IV, 529).

Wässrige Phosphorsäure von weniger als 1,2 spec. Gew. ist ohne Wirkung auf den Weingeist; aber 5 Th. einer syrupdicken Säure, mit 1 Th. Weingeist erhitzt, entwickelt unter lebhaftem Aufbrausen viel Vinegas und etwas Weinöl, bräunt sich stark und setzt leichte kohlige Flocken ab. Die Phosphorsäure erzeugt viel schwieriger Aether, als die Schwefelsäure, nicht, weil sie sich schwieriger mit dem Weingeist vereinigt, sondern weil die sich bildende Weinphosphorsäure der Zersetzung durch Erhitzen viel mehr widersteht, als die Weinschwefelsäure. PELOUZE (*J. Chim. méd.* 9, 131 u. 145).

Im Anfange der Destillation verliert die neben der Weinphosphorsäure gebildete verdünnte Phosphorsäure ihr Wasser; hierauf zerfällt die Weinphosphorsäure in Phosphorsäurehydrat, welches auch bei stärkerem Erhitzen kein Wasser mehr entweichen lässt, und in Aether, von dem am Ende ein Theil in Weinöl und Weingeist [Wasser?] zerfällt. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 115).

15. Beim Erhitzen von 3 Th. gepulverter verglaster *Boraxsäure* mit 1 Th. absolutem Weingeist entwickelt sich reichlich und regelmäfsig Vinegas, und es bleibt, ohne alle Schwärzung, einfachgewässerte Boraxsäure, welche ihr Wasser erst bei stärkerer Hitze verliert. EBELMEN (*Compt. rend.* 18, 1203). s. auch *Borvinester.*

16. Die *Arsensäure* wirkt der Phosphorsäure sehr ähnlich, indem sie sowohl Weinarsensäure, als Aether erzeugt (IV, 529). — Das eben von LIEBIG wegen der Phosphorsäure Gesagte gilt nach Ihm auch von der Arsensäure.

17. Die *Chromsäure* wirkt auf den Weingeist, unter Reduction zu Chromoxyd, heftig oxydirend, bis zur Entflammung, und verwandelt ihn, wenn diese nicht eintritt, in Aldehyd, Essigsäure und Essigvinester.

Bringt man in eine mit absolutem Weingeist benetzte Porcellanschale 1 Theelöffel voll trockner Chromsäure, so entflammt sich der Weingeist augenblicklich, und das erzeugte Chromoxyd fährt noch einige Zeit fort, unter Entwicklung eines heftigen Aldehydgeruchs zu glühen. Noch leichter entflammt sich der Weingeist, wenn ihm wenig Schwefelkohlenstoff beigemischt ist, welcher für sich wenig auf die Chromsäure wirkt. — Lässt man in einer mit Luft gefüllten Flasche Weingeist verdunsten, so bewirkt eine Spur Chromsäure die Verpuffung des Gemenges. Lässt man jetzt wieder etwas Weingeist in der Flasche verdunsten, und bringt etwas Chromsäure hinein, so sieht man dieselbe bei einiger Dunkelheit des Zimmers in fein vertheiltem glühenden Zustande 6 bis 10 Minuten lang im Glase umher wirbeln. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 37, 117).

Versieht man die Glühlampe mit Amianthdocht (IV, 533) mit 80procentigem Weingeist, schneidet den Docht 1/4 Zoll über der Mündung quer ab, spreizt ihn etwas aus einander, befeuchtet den oberen Theil mit einigen Tropfen absoluten Weingeists, und schüttet dann möglichst schnell 1 Messerspitze wasserfreier krystallisirter Chromsäure darauf, so entflammt sich der Weingeist sogleich und bringt die zu Oxyd reducirte Chromsäure in heftiges Glühen. Bläst man jetzt die Flamme aus, so fährt das Chromoxyd in noch stärkerem Grade fort zu glühen, bis aller Weingeist der Lampe verzehrt ist, und liefert dabei eine Art Lampensäure, Aldehyd haltend. — War dem Weingeist Schwefelkohlenstoff beigemischt, so entsteht hierbei eine nach Mercaptan riechende Flüssigkeit. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 57, 134).

Löst man Chromsäure in absolutem Weingeist, so entwickelt sich Wärme, und ein Geruch nach Salpetrigvinester (Aldehyd); bei etwas stärkerem Erhitzen kommt die Lösung ins Kochen, wobei ein Theil der Chromsäure zu braunem Oxyd reducirt wird. MEISSNER (*Gilb.* 60, 372). — Beim Kochen der Chromsäure mit Weingeist bildet sich ein Aether, dem Sauerstoffäther von DÖBEREINER (Aldehyd) ähnlich, und es bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche braunes Chromoxyd hält. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 31).

Ein Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure erhitzt sich mit Weingeist bis zur Explosion, und liefert Vinäther und Weinöl, vielleicht auch Essigvinester, während schwefelsaures Chromoxyd bleibt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 16, 102). — Schwefelsäure haltende Chromsäure verhält sich gegen den Weingeist, wie Braunstein mit Schwefelsäure. DÖBEREINER. — Schwefelsäure mit chromsaurem Kali verwandelt den Weingeist in Essigsäure und Essigvinester. DUFLOS (*Kastn. Arch.* 14, 309). Auch MITSCHERLICH (*Pogg.* 14, 538) erhielt Essigvinester. — Der Weingeist erzeugt mit concentrirter Chromsäure oder mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure unter Entwicklung von Wärme, die nur zuletzt von aufsen verstärkt zu werden braucht, Aldehyd, Essigsäure, Kohlensäure und vielleicht auch Ameisensäure. Fügt man den Weingeist in kleinen Mengen zum Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so entsteht vorzugsweise Essigsäure, aber bei umgekehrtem Verfahren vorzugsweise Aldehyd. W. u. R. ROGERS (*Chem. Gaz.* 1846, Nr. 92, 322; auch *J. pr. Chem.* 40, 240).

Giefst man ein erhitztes Gemisch von Weingeist und Vitriolöl in eine concentrirte Lösung von chromsaurem Kali, so bildet sich eine dunkelgrüne ölartige Masse, nicht in Weingeist löslich, mit Wasser eine *grüne Tinte* und mit Oelfirnifs einen grünen Firnifs liefernd. LEYKAUF (*J. pr. Chem.* 19, 125). [Weinschwefelsaures Chromoxyd?]

18. Weingeist erzeugt mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* unter Wärmeentwicklung neben schwefelsaurem Manganoxydul Vinäther, Aldehyd, Essigsäure, Essigvinester, Ameisensäure, Ameisenvinester, Kohlensäure und weinschwefelsaures Weinöl.

2 Th. Weingeist liefern mit 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Braunstein einen gut riechenden Aether nebst Essigsäure und Kohlensäure. SCHEELE. vgl. auch LAUDET und DABIT (*Scher. J.* 6, 440 u. 447). — Bei Gegenwart von Braunstein liefert der mit Vitriolöl gemischte Weingeist eine vom Weingeist und Aether verschiedene, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. FOURCROY u. VAUQUELIN. — Man erhält hierbei Aether und Weinöl, vielleicht auch Essigvinester, und im Rückstande keine Weinschwefelsäure, sondern blofs schwefelsaures Manganoxydul. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 16, 102; auch *Schw.* 32, 448).

46 Th. absoluter Weingeist mit 123 Th. Vitriolöl und 135 Th. Braunstein in einer Retorte zusammengebracht, erhitzen sich stark, und liefern bei der Destillation, unter guter Abkühlung der Vorlage, in wenigen Minuten eine obere Schicht, aus Wasser, Weingeist, Essigsäure und etwas Sauerstoffäther [Aldehyd] bestehend, und eine untere, ölige (eine Zeit lang *schwerer Sauerstoffäther* genannt), aus weinschwefelsaurem Weinöl und (durch Kali in der Hitze verharzbarem) Sauerstoffäther (Aldehyd) bestehend. DÖBEREINER (*Schw.* 32, 269; 34, 124; 38, 327; 63, 366). — Das von GAY-LUSSAC und DÖBEREINER erhaltene ölige Destillat ist in der That weinschwefelsaures Weinöl; die obere Schicht hält Vinäther und eine unangenehm riechende, flüchtige, durch Kali verharzbare Materie [Aldehyd]. LIEBIG (*Pogg.* 24, 246). — Das Weinöl geht bei dem von DÖBEREINER angewendeten Verhältniss (46 : 123 : 135) blofs dann über, wenn man, nachdem das durch anfängliche gelinde Erwärmung eingeleitete Aufwallen der Flüssigkeit aufgehört hat, wobei Wasser, Weingeist, Essigsäure, Essigvinester und Sauerstoffäther übergeht, von Aufsen zu erhitzen fortfährt. DUFLOS (*Berl. Jahrb.* 27, 1, 84). — Das Weinöl geht während des ganzen Processes neben Vinäther über, da es durch die an das Manganoxydul tretende Schwefelsäure nicht zurückgehalten werden kann; der Zusatz von Braunstein ist für die Aethererzeugung nachtheilig. DUMAS u. BOULLAY (*J. Pharm.* 14, 11; auch *Schw.* 52, 67).

Bei der Destillation von verdünntem Weingeist mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man neben der Essigsäure auch viel Ameisensäure (bei Anwendung von starkem Weingeist weniger) nebst Ameisenvinester. C. G. Gmelin (*Pogg.* 16, 55). Bestätigt von Connell (*N. Edinb. Phil. J.* 14, 240), und Gm. (*Pogg.* 28, 508). — Ein Gemenge von 2 Th. 80procentigem Weingeist, 3 Th. Braunstein, 3 Th. Vitriolöl und 2 Th. Wasser schäumt bei mäfsigem Erwärmen auf, entwickelt zuerst neben unzersetztem Weingeist vorzüglich Aldehyd, nebst so wenig Kohlensäure, dass sie vom Destillate absorbirt bleibt, hierauf vorzüglich Essigvinester und Ameisenvinester, und zuletzt Essigsäure und Ameisensäure. Auch hält das Destillat Spuren von Vinäther. Aber Acetal lässt sich im Destillate nicht nachweisen. Liebig (*Ann. Pharm.* 14, 135 u. 151).

19. Auch *schwefelsaures Uranoxyd*, in einer wässrig weingeistigen Lösung dem Sonnenlichte dargeboten, liefert unter Reduction zu schwefelsaurem Uranoxydul, Aldehyd. Ebelmen (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 205).

20. Die *Vanadsäure* wird durch den Weingeist zu Vanadoxyd reducirt. Berzelius.

21. Aus der Lösung der *Osmiumsäure* in Weingeist scheidet sich das reducirte Metall in 24 Stunden aus.

22. Weingeist, mit wässrigem Zweifachchlorplatin und überschüssigem Kali gemischt, liefert in der Sonnenwärme Platinmohr und essigsaures Kali; hält die Platinlösung Salpetersäure, so entwickelt sich zugleich viel Ammoniak. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 2, 1; — *Schw.* 63, 476).

23. Eine gesättigte Lösung des Aetzsublimats in Weingeist mit einer dem Sublimat gleichen Menge von Kalkpulver gemengt, wodurch alles Quecksilber als *Quecksilberoxyd* gefällt wird, färbt sich unter Entwicklung von Wärme und einem schwachen ätherischen Geruch rothbraun, und verwandelt sich dann in einen erst gelbbraunen, dann, reducirtes Quecksilber haltenden, grauen Brei, welcher bei der Destillation Essigvinester liefert, ein Beweis von anfangs gebildeter Essigsäure. Duflos (*Berl. Jahrb.* 27, 1, 76).

24. Wasserfreie *Flusssäure* scheint den Weingeist in einen Fluorvinafer zu verwandeln. Reinsch.

25. Mit *Fluorborongas* gesättigter Weingeist zerfällt beim Erhitzen in Vinäther und in flusssaure Boraxsäure. $3C^4H^6O^2 + BF^3 = 3C^4H^5O + BO^3,3HF^3$. Desfosses.

Weingeist von 42° Bm mit Fluorborongas gesättigt, trübt sich nach einiger Zeit, und setzt etwas kohliges Pulver ab; bei der Destillation liefert er nichts als Vinäther (kein Weinöl), und zuletzt ein wenig kohlensaures und Kohlenwasserstoffgas, während flusssaure Boraxsäure zurückbleibt. Desfosses (*Ann. Chim. Phys.* 16, 72).

Absoluter Weingeist absorbirt das Fluorborongas unter Wärmeentwicklung. Das farblose, sauer riechende, an der Luft rauchende Gemisch zerfällt bei Wasserzusatz in Weingeist und flusssaure Boraxsäure. Destillirt man es dagegen, so kommt es bei 80° ins Sieden, und liefert zwischen 80 und 135° ein farbloses Destillat, welches mit grüner Flamme, starkem weifsen Nebel und schwarzbraunem Rückstand verbrennt, und blofs die Verbindung von Weingeist und Fluorboron ist, durch etwas Fluorsilicium verunreinigt. Zwischen 135 und 170° geht ein Gemisch von Vinäther und Fluorboron über, mit grüner Flamme und weifsem Nebel brennbar, welches bei Zusatz von Wasser den Aethergeruch entwickelt, aber erst bei Zusatz von Kali eine Aetherschicht liefert. Ueber 170° erhält man ein dickliches Destillat, welches

durch Zersetzung von Aether gebildet zu sein scheint. In der Retorte bleibt wenig, saure Materie, die sich unter Rücklassung von Kieselgallerte in Wasser löst. — Unterbricht man die Destillation, wenn der Siedpunct auf 155° gestiegen ist, und versetzt den Rückstand mit Kalilauge, so erhitzt er sich stark unter Entwicklung von Aether, und liefert jetzt bei der Destillation zuerst Aether, dann Weingeist. Also hält der Rückstand eine Aetherverbindung; der Weingeist befand sich entweder noch als solcher im Rückstand, oder war aus der Aetherverbindung durch das Wasser der Kalilauge wieder hergestellt. — Stellt man mit Fluorborongas gesättigten absoluten Weingeist bei 12 bis 15° 14 Tage lang verschlossen hin, so hat das Gemisch sein Ansehen nicht verändert, scheidet aber jetzt bei Wasserzusatz, unter Entwicklung eines lauchartigen Geruchs, ein gelbes Oel ab. Bei der Destillation dieses wässrigen Gemisches erhält man zuerst viel übelriechenden Weingeist, welcher seinen Geruch dem gelben Oele zu verdanken scheint, welches sich in der Kälte zum Theil ausscheidet. Der rothbraune Rückstand, über den sich einige Oeltropfen erheben, lässt beim Erkalten eine Verbindung von Boraxsäure mit Oel in rosenrothen Warzen anschiefsen, welche bei der Destillation unter Schwärzung Oel liefert, dann schmilzt, sich wenig in kaltem Wasser löst, und durch Kali zersetzt wird. Hier bildete sich also blofs Oel, kein Aether, welcher nur zwischen 140 und 160° zu entstehen scheint. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 205 u. 223).

26. Weingeist, durch 16stündiges Durchleiten von *Fluorsiliciumgas* möglichst damit gesättigt, wird stark rauchend, verdickt sich durch Bildung von Kieselgallerte, und liefert nun bei der Destillation Vinäther. R. F. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 13, 499). — LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 24, 172) gelang es nicht, durch Fluorsilicium Aether zu erhalten.

27. Die gelbe Lösung des *Dreifachfluorchroms* in absolutem Weingeist entwickelt bald einen Geruch nach Chlorvinafer, und setzt eine dunkelgrüne dickliche Flüssigkeit von saurem flusssauren Chromoxyd ab, so dass die darüber stehende Flüssigkeit kein Fluor mehr hält. UNVERDORBEN. — Absoluter Weingeist absorbirt den Dampf des Dreifachfluorchroms unter starker Wärmeentwicklung, so dass sich häufig die eintretenden Blasen mit weifser Flamme entzünden. Die Flüssigkeit setzt viel braungrünes Pulver ab, und nimmt den Geruch der schweren Salznaphtha an. Aber selbst, wenn sie so stark mit Fluorchrom beladen ist, dass sie raucht, lässt sich aus ihr durch Wasserzusatz keine ätherische Flüssigkeit scheiden. WÖHLER (*Pogg.* 13, 299).

28 Das *Fluorarsen* mischt sich mit Weingeist unter schwacher Wärmeentwicklung und Bildung von etwas ätherischer Flüssigkeit. UNVERDORBEN.

29. Concentrirte *Salzsäure* bildet mit Weingeist Chlorvinafer (s. diesen).

30. *Dreifachchlorphosphor*, in Weingeist von 36° Bm gegossen, erzeugt unter heftiger Reaction Salzsäure, Chlorvinafer, weinphosphorige Säure und wenig phosphorige Säure. WURTZ (*Compt. rend.* 21, 357). — *Chlorboron* bildet einen Borvinester. s. diesen.

31. Der *Einfachchlorschwefel* entwickelt mit Weingeist unter heftigem Aufbrausen Chlorvinafer und schweflige Säure. THOMSON.

32. Jeder Tropfen der *Chlorschwefelsäure*, $SClO^2$, der in Weingeist fällt, erregt Zischen, wie ein glühendes Eisen, entwickelt einen stechenden Geruch, wohl von Chlorvinafer, und bildet viel Weinschwefelsäure. REGNAULT.

33. Die farblose dickflüssige Lösung des *Chloraluminiums* in absolutem Weingeist, welche sich unter starker Wärmeentwicklung bildet, liefert bei der Destillation zuerst Weingeist, der etwas Chloralumium gelöst hält, und widrig lauchartig riecht, färbt sich bei 170° etwas, entwickelt zwischen 170 und 200° Chlorvinafer und hierauf viel Salzsäure; der Rückstand hält viel Alaunerde. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 33, 204). — *Chlorsilicium* bildet verschiedene Kieselvinester. s. diese.

34. Die *Chlorchromsäure*, $CrClO^2$, erhitzt sich mit absolutem Weingeist meistens bis zur Entzündung; es entwickelt sich schwere Salznaphtha, und es bildet sich eine grüne Lösung von Anderthalbchlorchrom. Wöhler (*Pogg.* 13, 298). — Auch Thomson (*Pogg.* 31, 607) nahm die Entzündung wahr. — Nach Walter (*Ann. Chim. Phys* 66, 389) geht dieselbe bis zum Herausschleudern des Weingeists unter heftiger Explosion.

35. Die rothe Lösung des *Dreifachchlorvanads* in absolutem Weingeist färbt sich unter Bildung von Chlorvinafer bald grün, dann blau. Berzelius.

Ein Gemisch von *Chlorarsen* und absolutem Weingeist liefert bei der Destillation keine ätherische Flüssigkeit, sondern zwischen 115 und 130° unveränderten Weingeist; hierauf hört das Sieden auf, welches erst wieder bei 180° beginnt, wobei reines Chlorarsen übergeht. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 33, 204).

36. Mit *Fünffachchlorantimon* mischt sich der absolute Weingeist unter starker Wärmeentwicklung und brauner Färbung. Hält das Gemisch überschüssigen Weingeist, so liefert es bei der Destillation zwischen 140 und 170° Chlorvinafer, welchem Vinäther beigemischt zu sein scheint; über 170° entwickelt sich viel Salzsäure, und der Rückstand besteht vorzüglich aus Algarothpulver. — Hält das Gemisch überschüssiges Fünffachchlorantimon, so beginnt die Bildung des Chlorvinafers schon bei 85°. — Stellt man das Gemisch einige Stunden hin, so scheidet sich bei Wasserzusatz ein braunes Oel davon ab. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 33, 106 u. 203). — Auch bei der Destillation des Weingeists mit *Dreifachchlorantimon* erhält man Chlorvinafer. s. dieses.

37. Die weingeistige Lösung des Aetzsublimats setzt sehr langsam Kalomel ab (III, 520).

38. *Einfachchlorplatin* wirkt auf mäfsig erwärmten Weingeist von 0,813 bis 0,823 spec. Gew. kaum ein; aber beim Kochen wird das graugrüne Pulver schwarz, und die fast farblose Flüssigkeit ist sehr sauer und riecht nach Chlorvinafer. Zeise (*Pogg.* 9, 632; 21, 498). [Das hierbei entstehende (III, 720, c, β beschriebene) schwarze Pulver, durch sein feuriges Verzischen in der Hitze ausgezeichnet, scheint $C^4H^4Pt^2O^2$ zu sein, und findet sich weiter unten als *verpuffender Platinabsatz* ausführlicher abgehandelt. Die Gleichung würde hiernach sein: $C^4H^6O^2 + 2PtCl = C^4H^4Pt^2O^2 + 2HCl$; die erzeugte Salzsäure verwandelt dann einen andern Theil des Weingeists in Chlorvinafer.]

Hält das Einfachchlorplatin etwas Zweifachchlorplatin, so entwickelt es mit dem Weingeist sogleich den Geruch nach Chlorvinafer, und verwandelt sich schon bei Mittelwärme in 3 bis 4 Tagen in das schwarze Pulver, und die darüber stehende braune Flüssigkeit setzt bei der Destillation mehr davon ab. Zeise.

39. Die Lösung von 1 Th. *Zweifachchlorplatin* in 10 Th. Weingeist von 0,823 spec. Gew., bis auf $^1/_6$ destillirt, liefert Wein-

geist, Aldehyd, Chlorvinafer und Salzsäure. Die rückständige dunkelbraune Flüssigkeit riecht noch schwach ätherisch, hält viel freie Salzsäure, setzt viel schwarzes Pulver ab (verpuffender Platinabsatz) und hält *entzündliches Chlorplatin* gelöst, welches nicht mehr den Salmiak fällt. ZEISE (*Pogg.* 21, 498; 40, 249).

Gleichung nach ZEISE, das entzündliche Chlorplatin = $C^4H^4Pt^2Cl^2$ genommen: $2C^4H^6O^2 + 2PtCl^2 = C^4H^4Pt^2Cl^2 + C^4H^4O^2 + 2HO + 2HCl$. Ein Theil der gebildeten Salzsäure erzeugt mit dem übrigen Weingeist Chlorvinafer. — Gleichung nach LIEBIG, welcher das entzündliche Chlorplatin = $C^4H^3Pt^2Cl^2$ nimmt: $3C^4H^6O^2 + 4PtCl^2 = 2C^4H^3Pt^2Cl^2 + C^4H^4O^2 + 4HO + 4HCl$.

Die Bildung des verpuffenden schwarzen Platinabsatzes ist bei dieser Zersetzung nicht wesentlich; er beträgt um so weniger, je freier das Zweifachchlorplatin von Einfachchlorplatin ist, welches nach Obigem mit Weingeist den verpuffenden Platinabsatz liefert. Dampft man das wässrige Zweifachchlorplatin zuletzt im Vacuum über Kalihydrat ab, und löst es blofs in der zur Umwandlung in entzündliches Chlorplatin durchaus nöthigen Menge von Weingeist, so wird nicht $^1/_{100}$ des Zweifachchlorplatins in diesen schwarzen Absatz verwandelt. Bei Ueberschuss von Weingeist und beim Destilliren bis zu einer zu starken Concentration des Rückstands entsteht mehr, weil das zuerst gebildete entzündliche Chlorplatin durch Weingeist zersetzbar ist. — Wird ferner die wässrige Platinlösung in der Wärme so lange eingedickt, bis sie keine Salzsäure mehr entwickelt, so entsteht mehr oder weniger Einfachchlorplatin, welches sich durch Vermittlung des übrigen Zweifachchlorplatins in Weingeist löst, und dann verwandelt sich $^1/_4$ bis $^1/_3$ des abgedampften Rückstands in den schwarzen Absatz. Also rührt dieser theils von der Einwirkung des überschüssigen Weingeists, theils vom Einfachchlorplatin her. ZEISE. — Meistens reichen 10 Th. Weingeist hin, um 1 Th. Zweifachchlorplatin in entzündliches Chlorplatin umzuwandeln, bisweilen muss man es 3 bis 4 mal mit dieser Menge von Weingeist kochen, wenn die rückständige Flüssigkeit kein Zweifachchlorplatin mehr enthalten, also nicht mehr durch Salmiak gefällt werden soll; in diesem Falle beschleunigt zuweilen ein Zusatz von Wasser die Zersetzung. ZEISE. — [Diese Umwandlung scheint auch schon bei Mittelwärme vor sich zu gehen; denn die Lösung des Zweifachchlorplatins in Weingeist, wie sie bisweilen als Reagens auf Kali- und Ammoniak-Salze dargestellt wird, verliert allmälig ihr Vermögen, dieselben zu fällen.]

Die vom schwarzen Platinabsatz getrennte braune Flüssigkeit, behutsam zur Trockne abgedampft, und mit kaltem Wasser behandelt, theilt diesem das entzündliche Chlorplatin mit, und lässt etwas braune, schleimige, eigenthümlich riechende Masse, welche auch nach völligem Auswaschen Kohlenstoff, Wasserstoff und Platin nebst Chlor enthält, beim Erhitzen Salzsäure entwickelt und Platin lässt, und sich in Salpetersalzsäure löst, mit Rücklassung einer bräunlichen harzigen Substanz, welche beim Erhitzen stark aufschwillt, sich entzündet und schnell zu schwammigem Platin verglimmt. Von dieser braunen schleimigen Masse erhält man um so weniger, je verdünnter der Weingeist und je weniger weit die Destillation getrieben wird; sie entsteht wahrscheinlich erst durch Zersetzung des entzündlichen Chlorplatins. ZEISE.

40. Mit *Anderthalbchloreisen* zersetzt sich der Weingeist beim Erhitzen vorzüglich in Chlorvinafer, Salzsäure, Wasser und Eisenoxyd, und einem kleinen Theile nach in Vinäther und Wasser. KUHLMANN.

Gleichung für die Bildung des Chlorvinafers: $2C^4H^6O^2 + Fe^2Cl^3 = 2C^4H^5Cl + HCl + HO + Fe^2O^3$; oder, nach KUHLMANN: $3C^4H^6O^2 + 2Fe^2Cl^3 = 3C^4H^5Cl + 3HCl + 2Fe^2O^3$. — Für die Vinätherbildung, die nur eintritt, wenn wenigstens 2 At. Weingeist auf 1 Anderthalbchloreisen kommen: $C^4H^6O^2 + xFe^2Cl^3 = C^4H^5O + HO,xFe^2Cl^3$; oder nach KUHLMANN, der in diesem Falle Chlorvinafer und Vinäther durch einen und denselben Process gebildet annimmt: $4C^4H^6O^2 + 2Fe^2Cl^3 = 3C^4H^5Cl + C^4H^5O + HO + 3HCl + 2Fe^2O^3$.

Das Gemisch aus 100 Th. (1 At.) Anderthalbchloreisen und 28,91 Th. (1 At.) absolutem Weingeist fängt an, bei 90° aufzuwallen, liefert von da bis zu 150° viel Chlorvinafer mit wenig Salzsäure, von 150 bis 170° wenig Chlorvinafer und viel Salzsäure, und über 180° blofs Salzsäure in grofser Menge. Der trockne krystallische Rückstand hält noch viel Anderthalbchloreisen. Hierbei liefern 100 Maafs Weingeist 73 Maafs Chlorvinafer. KUHLMANN.

100 Th. (1 At.) Fe^2Cl^3 mit 57,32 Th. (2 At.) Weingeist fangen bei 120° an, etwas aufzuwallen, und liefern bei 130° Chlorvinafer mit Vinäther; zwischen 140 und 150° dieselben Producte nebst Anderthalbchloreisen; bei 155°, wo die Masse dick wird, und bei 160°, wo sie trocken wird, vorzüglich Salzsäure und bei 170° nichts als Salzsäure und Wasser. Der Rückstand besteht aus Eisenoxyd und Anderthalbchloreisen. 100 Maafs Weingeist geben hierbei 97 Maafs mit Vinäther gemischten Chlorvinafer. KUHLMANN.

100 Th. (1 At.) Anderthalbchloreisen und 115,63 Th. (4 At.) Weingeist kommen bei 75° in das Aufwallen, liefern von da bis 145° reinen Weingeist; zwischen 145 und 160° Chlorvinafer mit Vinäther; bei 165°, unter Verdickung des Rückstands, Salzsäure; bei 170° Salzsäure mit wenig Chlorvinafer und Wasser; bei 180° Salzsäure, Wasser und etwas Anderthalbchloreisen. Der unzersetzt übergegangene Weingeist beträgt 58,54 Th., also die Hälfte des angewendeten, und aus 100 Maafs des zersetzten Weingeists sind 85 Maafs, Vinäther haltender, Chlorvinafer gebildet. KUHLMANN.

Destillirt man den Weingeist mit wasserhaltendem Anderthalbchloreisen, so geht zuerst der überschüssige Weingeist über, hierauf bei 140° Chlorvinafer mit Vinäther (welcher hier mehr beträgt, als bei Abwesenheit von Wasser); dann folgt etwas süfses Weinöl und endlich viel Salzsäure mit Wasser. — Destillirt man trocknes Anderthalbchloreisen mit absolutem Weingeist unter einem bis auf 4 Centimeter Quecksilberhöhe verminderten Drucke, so geht anfangs Weingeist über, hierauf Salzsäure und Wasser, aber Chlorvinafer wird nicht erhalten, wiewohl die Vorlage auf — 10° erkältet ist. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 106 u. 200).

Die Lösung von 1 Th. Anderthalbchloreisen in 4 Th. Weingeist entfärbt sich im Sonnenlichte viel langsamer, als die in Vinäther; dabei wird sie nicht farblos, sondern hellblau, und setzt nichts ab, bis auf eine Spur schwarzen Pulvers. Hierauf destillirt, liefert sie eine Flüssigkeit, welche nach schwerer Salznaphtha riecht und freie Salzsäure hält, und lässt Einfachchloreisen, ohne alle harzige Beimischung. KERNER (*Ann. Pharm.* 29, 68). — Die im Lichte entfärbte Lösung bräunt sich an der Luft wieder. GROTTHUSS.

41. Trocknes *Einfachchloreisen* zersetzt den absoluten Weingeist schon bei schwacher Wärme in Aether und Wasser. Die Lösung gut verschlossen einige Monate an einen mäfsig warmen Ort hingestellt, setzt gewässertes Einfachchloreisen als eine weifse strahlige Masse ab, und der darüber stehende Weingeist hält viel Vinäther. DÖBEREINER (*Gilb.* 68, 88). [Der einzige Fall von Aetherbildung bei so niedriger Temperatur.

42. Das *Zweifachchlorzinn* verhält sich dem Anderthalbchloreisen sehr ähnlich, indem es ebenfalls Chlorvinafer, Vinäther, Salzsäure und Zinnoxyd erzeugt. Wenn das Zweifachchlorzinn überschüssig ist, so bildet es mit dem erzeugten Chlorvinafer und Vinäther eine dicke schwere ölige krystallisirbare Verbindung, welche überdestillirt, und aus welcher Wasser den Afer und Aether scheidet. KUHLMANN.

Bildung des Chlorvinafers: $2C^4H^6O^2 + SnCl^2 = 2C^4H^5Cl + 2HO + SnO^2$. Des Vinäthers: $2C^4H^6O^2 + SnCl^2 = 2C^4H^5O + SnCl^2,2HO$? KUHLMANN nimmt an, dass eine besondere Verbindung von Zweifachchlorzinn mit Zinnoxyd zurückbleibe, und schreibt daher die erste Gleichung auf folgende Weise: $2C^4H^6O^2 + 2SnCl^2 = 2C^4H^5Cl + 2HO + SnCl^2,SnO^2$. — Statt der zweiten

Gleichung gibt Kuhlmann 2, bei welchen Chlorvinafer und Vinäther zugleich entständen, nämlich: $3C^4H^6O^2 + 2SnCl^2 = 2C^4H^5Cl + C^4H^5O + 3HO + SnCl^2,SnO^2$; und: $3C^4H^6O^2 + 2SnCl^2 = C^4H^5Cl + 2C^4H^5O + 3HCl + 2SnO^2$. Gerhardt (*Rev. scient.* 19, 304) nimmt an, ursprünglich entstehe blofs Vinäther: $2C^4H^6O^2 + SnCl^2 = 2C^4H^5O + SnO^2 + 2HCl$; und die hierbei erzeugte Salzsäure verwandele dann einen andern Theil des Weingeists in Chlorvinafer.

100 Th. (2 At.) Zweifachchlorzinn mit 17,93 Th. (1 At.) absolutem Weingeist destillirt, liefern zwischen 100 und 120° ohne Aufwallen Zweifachchlorzinn; bei 140° unter Kochen dasselbe nebst Salzsäure; bei 150° Zweifachchlorzinn, so dass jetzt $^1/_3$ des Ganzen übergegangen ist; bei 160° eine dickflüssige Verbindung von Zweifachchlorzinn und Chlorvinafer; bei 170° dieselbe Verbindung, jedoch in 2 Schichten, von welchen die obere reicher an Chlorvinafer ist; zwischen 180 und 200° etwas dicke Flüssigkeit und ein zu Boden sinkendes Oel. Fügt man zu den aus Zweifachchlorzinn und Chlorvinafer bestehenden Destillaten Wasser, so entweicht durch die Wärmeentwicklung der Chlorvinafer unter heftigem Kochen. Vinäther entsteht bei diesem Verhältnisse gar nicht. Kuhlmann.

100 Th. (10 At.) Zweifachchlorzinn und 32,84 Th. (9 At.) absoluter Weingeist liefern zwischen 140 und 150° wenig Chlorvinafer ohne Vinäther; der Rückstand krystallisirt beim Erkalten in seidenglänzenden Häufchen, und scheidet bei Wasserzusatz keine Aetherschicht ab. Nach diesem Wasserzusatz destillirt, kocht das Gemisch bei 80°, liefert bis zu 170° blofs Wasser und Weingeist, und wird über 170° dick, unter Ausscheidung von viel Zinnoxyd. Also scheint das Wasser den Weingeist regenerirt zu haben. Kuhlmann.

100 Th. (1 At.) Zweifachchlorzinn und 35,87 Th. (1 At.) Weingeist entwickeln bei 127° etwas Chlorvinafer und Salzsäure; bei 135° mehr, unter schwachem Aufwallen; bei 150° viel Chlorvinafer, mit etwas Vinäther und sehr wenig Salzsäure, unter regelmäfsigem Sieden; bei 155° Chlorvinafer und Vinäther, gröfstentheils mit Chlorzinn zu einem farblosen, schweren, dickflüssigen, beim Erkalten sternförmig krystallisirenden, mit Aether mischbaren Oele verbunden, welches auch etwas Salzsäure hält; zwischen 160 und 200° geht noch mehr von diesem dicken Oele über, welches zuletzt gelblich wird. Der Rückstand, 28 Th. betragend, hält aufser Einfachchlorzinn noch wenig von dieser öligen Verbindung. Fügt man zu der übergegangenen öligen Verbindung nach und nach ein gleiches Maafs Kalilauge, so erhebt sich, unter Verdampfung des Chlorvinafers, eine Schicht von Vinäther. Bei dieser Destillation liefern 100 Maafs Weingeist 46 Maafs Chlorvinafer mit Vinäther. Kuhlmann.

100 Th. (3 At.) Zweifachchlorzinn und 44,5 Th. (ungefähr 4 At.) absoluter Weingeist geben bei 120° etwas Salzsäure; zwischen 145 und 160° unter Sieden Chlorvinafer und Vinäther; bei 170° Chlorvinafer und Salzsäure; bei 180° Chlorvinafer und Vinäther, mit Zweifachchlorzinn verbunden. 100 Maafs des hierbei zersetzten Weingeists erzeugen 41 Maafs Chlorvinafer mit Aether. Kuhlmann.

100 Th. (2 At.) Zweifachchlorzinn und 46,25 Th. absoluter Weingeist fangen bei 130° zu sieden an, geben zwischen 140 und 165° Afer und Aether mit sehr wenig Weingeist, hierauf bis 170° dieselben, mit Zweifachchlorzinn zu einem Syrup verbunden, und zwischen 175 und 200° denselben Syrup, nebst Salzsäure und Wasser. Hierbei geben 100 Maafs Weingeist 57 Maafs Gemisch von Chlorvinafer und Aether, also am meisten. Kuhlmann.

100 Th. (1 At.) Zweifachchlorzinn und 71,74 Th. (2 At.) absoluter Weingeist entwickeln zwischen 120 und 140° absoluten Weingeist; bei 150° Weingeist mit Spuren von Chlorvinafer und Vinäther; bei 160°, wo der Rückstand ungefähr 3 At. Weingeist auf 2 At. Zweifachchlorzinn hält, Chlorvinafer und Vinäther; bei 170° vorzugsweise den ersteren; bei 180° Salzsäure; bei 185° das ölige Gemisch von Chlorvinafer und Zweifachchlorzinn, durch Wasser scheidbar. Der Rückstand hält viel Zinnoxyd. 100 Maafs des zersetzten Weingeists liefern hierbei 48 Maafs Chlorvinafer und Aether. Kuhlmann.

Bei Anwendung von wasserhaltigem Weingeist geht zuerst Weingeist über, dann bei 150° Chlorvinafer und Vinäther nebst Wasser. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 33, 106 u. 192).

Destillirt man gleiche Maafse Zweifachchlorzinn und absoluten Weingeist

in einem bis auf 4 Centimeter Quecksilberhöhe luftleer gepumpten Destillirapparat, dessen Vorlage mit Kältemischung umgeben ist, so sublimirt sich bei 30° etwas von der Verbindung des Zweifachchlorzinns mit Weingeist in den Retortenhals; hierauf geht von 60° an, wo die Masse schmilzt, bis zu 100° Zweifachchlorzinn mit wenig Salzsäure und Weingeist als rosenrothe Flüssigkeit über. Fügt man jetzt zum rauchenden Rückstande noch halb so viel Weingeist, wie anfangs angewendet wurde, und pumpt wieder luftleer, so geht bei 85° unter Sieden fast aller frisch zugefügte Weingeist über, dann bei 95° auch etwas Verbindung von Weingeist mit Zweifachchlorzinn; hierauf bei 125° Zweifachchlorzinn mit Salzsäure. Das Destillat scheidet bei Wasserzusatz kein Oel ab, und hält höchstens nur Spuren von Chlorvinafer. Der nach dem Erhitzen bis auf 160° bleibende Retorteninhalt ist weifs, leicht, bläht sich bei weiterem Erhitzen auf, entwickelt unter Verkohlung brenzliches Oel, und wird zum Theil in Einfachchlorzinn verwandelt. Also entsteht bei aufgehobenem Druck höchstens eine Spur Chlorvinafer und kein Oel (wie dies beim Vitriolöl erhalten wird; IV, 572 bis 573). Wahrscheinlich wird das Oel vom Rückstande festgehalten. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 221).

Nach früheren Versuchen von DUFLOS entwickelt absoluter Weingeist mit Zweifachchlorzinn unter starker Wärmeentwicklung den Geruch nach Vinäther, liefert jedoch bei weiterem Erhitzen Chlorvinafer.

43. *Einfachchlorzinn* mit Weingeist destillirt, wobei die Masse gern übersteigt, erzeugt Vinäther, keinen Chlorvinafer. R. F. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 13, 499).

44. Beim Erhitzen des Weingeists mit *Chlorzink* erhält man Vinäther und Weinöl, und unter gewissen Umständen auch Vinegas und Chlorvinafer.

Weingeist von 36° Bm, mit *nicht ganz entwässertem* Chlorzink gesättigt, verhält sich bei der Destillation in 3 Versuchen, wie folgt:

Vers. 1. Bei 71° Weingeist; bei 90° kocht das Gemisch und liefert 92procentigen Weingeist; bei 95 bis 104° 93procentigen Weingeist; bei 108° 92procentigen Weingeist; bei 120° 91procentigen Weingeist; bei 130° 90procentigen Weingeist; bei 150 bis 162° Weingeist mit viel Vinäther; bei 182° Weingeist, Vinäther und viel Wasser; bei 200° Weinöl und Wasser; bei 220° starkes Aufblähen; bei 250° blofs Wasser und Salzsäure. Auch entwickelt sich bei dieser Destillation Vinegas, doch rührt dieses wohl nur von zu starkem Erhitzen her, wodurch das an den Wänden der Retorte herablaufende Weinöl zersetzt wurde.

Vers. 2. Von 50 bis 120° Weingeist; bei 130 bis 135° Weingeist mit Vinäther; bei 144 bis 150° Weingeist mit viel Vinäther; bei 152° sehr wenig Weingeist, viel Vinäther und Wasser; bei 160° eben so, nebst feinen Oeltropfen, der Aether beträgt die Hälfte dieses Destillats; bei 170° 3 Th. Aether auf 1 Th. Wasser, nebst viel Weinöl; bei 178° gleiche Theile Aether und Wasser, nebst viel Weinöl; bei 185° 1 Th. Aether auf 2 Th. Wasser, nebst viel Weinöl; bei 190° Wasser mit noch mehr Oel; bei 200 bis 220° Wasser mit blassgelber Oelschicht; bei 222° Aufschäumen und Uebersteigen des Rückstands.

Vers. 3, bei welchem die Hitze mit grofser Vorsicht so langsam gesteigert wurde, dass der Versuch 30 Stunden dauerte: bei 120° vollständiges Kochen; bei 130° Weingeist mit wenig Aether und einer Spur Salzsäure; bei 135° Weingeist mit mehr Aether und mehr Salzsäure; bei 140 bis 150° Weingeist mit noch mehr Aether und noch mehr Salzsäure; bei 155° Aether und Wasser zu gleichen Schichten, mit Oeltropfen; bei 165 bis 175° Aetherschicht, Oel haltend, und Wasserschicht; bei 186° Aetherschicht und 3mal gröfsere Wasserschicht; bei 190 bis 200° gelbliche Oelschicht über einer Wasserschicht. Bei diesem Versuche entwickelte sich fast gar kein Vinegas.

Also entsteht von 130° an Vinäther, welcher völlig frei von Chlorvinafer ist; bei stärkerer Hitze nimmt der Aether ab, das Wasser zu, bis beim Erscheinen des Weinöls die Aetherbildung aufhört. Dieses geht zwischen 155 und 220° nebst viel Wasser über. Das anfangs übergehende Weinöl riecht

angenehm, das später übergehende brenzlich. Während der ganzen Destillation geht Salzsäure über, welche immer mehr zunimmt, und der Rückstand ist wasserhaltendes Chlorzink, mit Zinkoxyd gemengt. MASSON (*Ann. Chim. Phys.* 69, 240; auch *J. pr. Chem.* 17, 353; Ausz. *Ann. Pharm.* 31, 63).

Auch R. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 13, 499) erhielt mit Chlorzink blofs Vinäther, keinen Chlorvinafer.

Wasserfreies Chlorzink mit *wasserfreiem* Weingeist destillirt, liefert dagegen fast blofs Chlorvinafer und nur wenig Vinäther; bei Gegenwart von Wasser erhält man allerdings vorzugsweise Vinäther, aber immer von Chlorvinafer begleitet. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 204).

45. *Hydrobrom* und *Hydriod* verwandeln den Weingeist in Bromvinafer und in Iodvinafer. (s. diese.) Auch *Hydriod-Phosphorwasserstoff* bildet mit dem Weingeist Iodvinafer, unter Entwicklung des Phosphorwasserstoffs. SERULLAS.

46. Wasserfreie *fixe Alkalien* zersetzen den Weingeistdampf bei einer dem Glühen nahen Hitze in kohlensaures Alkali und in ein Gemenge von Vinegas, Sumpfgas und Wasserstoffgas.

So verhält sich der Baryt, über welchen man Weingeistdampf leitet. Das Vinegas beträgt ungefähr $^4/_{10}$ Maafs, und lässt sich durch rauchendes Vitriolöl absorbiren, oder durch Chlor zum holländischen Oel verdichten; aus dem Rückstand lässt sich das Sumpfgas durch Chlor im Lichte als Zweifachchlorkohlenstoff, C^2Cl^4, ausscheiden. Wahrscheinlich entsteht aus den ersten Mengen Weingeist Vinegas und Barythydrat; dieses verwandelt die folgenden Mengen des Weingeistdampfs in Wasserstoffgas und essigsauren Baryt (s. u.), und der essigsaure Baryt wird durch den überschüssigen Baryt in Sumpfgas und kohlensauren Baryt zersetzt (s. *Essigsäure*). DUMAS u. STAS (*Compt. rend.* 20, 260; auch *J. pr. Chem.* 20, 314. — *N. Ann. Chim. Phys.* 73, 158; auch *Ann. Pharm.* 35, 266; auch *J. pr. Chem.* 21, 378). — Nach PELOUZE u. MILLON (*Ann. Pharm.* 33, 183; ferner *Compt. rend.* 10, 255; auch *Ann. Pharm.* 33, 183; auch *J. pr. Chem.* 19. 306) zersetzt beinahe glühender Baryt den Weingeistdampf völlig in kohlensauren Baryt und in ein Gas, welches das gleiche spec. Gew. wie Sumpfgas hat, dieselbe Menge von Sauerstoffgas verzehrt, und dieselbe Menge von Kohlensäure erzeugt, aber doch ein ganz verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigt. vgl. (IV, 212).

Weingeistdampf, über Kalk bei 220° geleitet, wird nicht verändert. SOUBEIRAN.

Beim Erhitzen mit *Kalihydrat* zerfällt der Weingeist in Wasserstoffgas und essigsaures Kali. $C^4H^6O^2 + HO,KO = C^4H^3KO^4 + 4H$.

Man mengt zu diesem Zweck 1 Th. rothgeglühtes Kalihydrat noch heifs mit gleichviel gepulvertem Kalk, befeuchtet das Pulver mit Weingeist, wobei starke Erhitzung eintritt, verjagt bei 100° den überschüssigen Weingeist, und erhitzt jetzt weiter gelinde bei abgehaltener Luft. Die Masse entwickelt ohne Schmelzung und Schwärzung Wasserstoffgas, dem blofs einige Procent Sumpfgas beigemengt sind, und es ist essigsaures Kali erzeugt. Bei zu starkem Erhitzen würde dieses weiter in Sumpfgas und kohlensaures Kali zerfallen. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 116 u. 158; auch *Ann. Pharm.* 35, 132; auch *J. pr. Chem.* 21, 267).

Die Lösung des Kalis in Weingeist nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, unter Bildung von Aldehydharz, welches sie dunkelbraunroth färbt, und von essigsaurem und ameisensaurem Kali; so wie, durch die Kohlensäure der Luft, von kohlensaurem Kali.

Das braunfärbende Harz wurde zuerst von BERTHOLLET (*Crell Ann.* 1786, 2, 214) bemerkt, und von LIEBIG als Aldehydharz erkannt. CHEVREUL

(*Recherch. sur les corps gras* 322) fand in der *Potasse à l'alcool* essigsaures Kali. Hess (*Ferussac Bull.* Sect. I, 15, 352) fand keine Essigsäure in dem an der Luft gebräunten weingeistigen Kali. Arthur Connell (*N. Ed. Phil. J.* 14, 231; auch *Schw.* 68, 15; Ausz. *Pogg.* 31, 173) wies die Bildung der Essigsäure und Ameisensäure nach, und zeigte, dass die Bräunung der Lösung und die Bildung der 2 Säuren um so rascher erfolge, je höher die Temperatur, und je reichlicher der Luftzutritt, so dass sich beim Einblasen von Luft in die heifse Lösung schon in 1 Stunde eine dunkle Röthung einstellt.

Die Lösung des Kalis in Weingeist, wie sie bei der Bereitung der *Potasse à l'alcool* (II, 13) dargestellt wird, so weit destillirt, dass sie beim Erkalten erstarren würde, kommt bei weiterem Erhitzen plötzlich in heftiges Schäumen, scheidet eine schwarze kohlige Masse nach oben ab, und das Kali hält jetzt kohlensaures und essigsaures Kali. Dieses tritt nicht ein, wenn man vor diesem Puncte ein gleiches Maafs Wasser zufügt, und dann erst weiter einkocht. Liebig (*Ann. Pharm.* 23, 33). [Die Bildung der Essigsäure und Kohlensäure ist wohl nach Obigem zu erklären; die schwarze Masse rührt von der Verkohlung von Aldehydharz her, welches, wie Liebig später fand, die Ursache der braunen Färbung des weingeistigen Kalis ist.]

Es bleibt noch der eigenthümliche Geruch und Geschmack zu erklären, welchen der Weingeist bei der Destillation über fixe Alkalien annimmt.

47. Das *Kalium* (oder *Natrium*) entwickelt aus absolutem Weingeist unter starker Wärmeentwicklung Wasserstoffgas, und bildet eine farblose krystallisirbare Verbindung, welche als Weingeist, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Metall vertreten ist, $= C^4H^5KO^2$, oder nach der Radicaltheorie als Aether-Kali $= KO,C^4H^5O$, zu betrachten ist. $C^4H^6O^2 + K = C^4H^5KO^2 + H$. Mit Wasser zerfällt die Verbindung wieder in Weingeist und wässriges Kali. $C^4H^5KO^2 + HO = C^4H^6O^2 + KO$.

Kalium und Natrium oxydiren sich in kaltem Weingeist von 0,800 spec. Gew. langsam, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wahrscheinlich auf Kosten des noch vorhandenen Wassers. Gay-Lussac u. Thénard. — Antimonkalium entwickelt aus wässrigem Weingeist Wasserstoffgas, bis er in absoluten verwandelt ist. Dann geht die Gasentwicklung nur noch langsam vor sich, und bei der Destillation der Flüssigkeit erhält man gekohltes Wasserstoffgas. Serullas.

Trägt man in absoluten Weingeist, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, durch den schnell wieder zu schliefsenden Tubulus ein Stück Kalium nach dem andern, so oft das vorhergehende Stück verschwunden ist, und erwärmt man später, wenn die Einwirkung erlangsamt, jedoch nicht bis zu 100°, weil sich die Masse bräunen würde, so entsteht bei hinreichender Sättigung mit Kalium eine selbst bei gelinder Wärme krystallisch erstarrende Masse. Löst man diese in dem doppelten Volum Wasser, leitet Kohlensäure hindurch, welche zweifach kohlensaures Kali fällt, destillirt die übrige Flüssigkeit, und befreit das Destillat durch Chlorcalcium vom Wasser, so bleibt ein Gemisch von 2 Flüssigkeiten, die wegen ihres verschiedenen Siedpuncts durch gebrochene Destillation zu scheiden sind. Die weniger flüchtige ist farblos, riecht eigenthümlich, und ist sowohl in Wasser, als in Weingeist löslich. Guérin Varry (*J. Scienc. phys.* 3, 273; auch *J. pr. Chem.* 5, 267).

Kalium und Natrium lösen sich in absolutem Weingeist unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas; bei 50° erfolgt die Zersetzung rasch. Bei hinreichender Sättigung scheiden sich aus der Flüssigkeit wasserhelle Krystalle, welche bei Anwendung von Natrium grofsblättrig sind, und beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Diese ist Aetherkali oder Aethernatron. Sie lässt sich im Vacuum über Vitriolöl völlig trocknen, und bleibt selbst bei 80° unverändert. Aber bei der Destillation mit Wasser liefert sie regenerirten Weingeist, während wässriges Alkali bleibt. Es lässt sich daher auf diese Art kein Aether erhalten. Liebig (*Ann. Pharm.* 23, 31).

Der mit Kalium gesättigte absolute Weingeist gesteht beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Diese schmilzt bei sehr gelinder Wärme und entwickelt bei 60 bis 80° noch viel freien Weingeist, so dass die reine Verbindung bleibt. Diese ist locker, weifs, geruchlos und stark ätzend. Sie schmilzt beim Erhitzen, entwickelt bei stärkerem ein brennbares Gas und lässt eine schwarze pyrophorische Masse, welche aufser Kohle und Aetzkali ziemlich viel kohlensaures Kali hält. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung sogleich in Weingeist und wässriges Kali. Mit Phosphorsäure destillirt, liefert sie blofs Weingeist und phosphorsaures Kali. An der Luft färbt sie sich gelb, wohl durch Aldehydharz, und wird Essigsäure-haltig. Daher tritt auch gelbe Färbung ein, wenn bei der Sättigung des Weingeists mit Kalium die Luft nicht ausgeschlossen wird. Löwig (*Pogg.* 42, 399).

Verbindungen des Weingeists.

Der Weingeist bildet, dem Wasser ähnlich, theils proportionirte Verbindungen, in welchen er gleichsam das Krystallwasser vertritt, und auf welche zuerst Graham aufmerksam machte, theils weingeistige Lösungen.

A. *Verbindungen, welche Krystallweingeist halten, Alkoholate.*

Sie schiefsen beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung von Chlormetallen und Sauerstoffsalzen in Weingeist häufig an. Graham. Solche Körper, welche mit Weingeist krystallisiren, erhitzen sich stark beim Zusammenbringen mit kleinen Mengen desselben.

B. *Weingeistige Lösungen.*

Die vom Wasser reichlicher verschluckbaren Gase werden auch vom Weingeist reichlicher verschluckt, und die vom Wasser sparsam verschluckbaren werden auch vom Weingeist nur in geringer Menge aufgenommen; doch absorbirt der Weingeist dem Maafse nach von einem bestimmten Gase meistens etwas mehr, als das Wasser.

Von den einfachen Stoffen löst der Weingeist nur einige nicht metallische, wie Phosphor, Schwefel u. s. w.

In Hinsicht der unorganischen Verbindungen kann man das Gesetz aufstellen, dass sich alle in Weingeist lösliche Verbindungen auch in Wasser lösen, aber nicht alle in Wasser lösliche auch in Weingeist; und dass Verbindungen, die in beiden Flüssigkeiten löslich sind, sich in Wasser reichlicher lösen, als in wässrigem Weingeist, und in diesem reichlicher, als in absolutem. So bei den Schwefel-, Iod-, Brom- und Chlor-Metallen und bei den Sauerstoffsalzen. Doch kommen einige Ausnahmen vor: So löst sich der Aetzsublimat viel reichlicher in Weingeist, besonders absolutem, als in Wasser, und die salpetersaure Bittererde löst sich nach Kirwan reichlicher in Weingeist von 0,817 spec. Gewicht, als von 0,900. Schwer in Wasser lösliche Verbindungen lösen sich meistens gar nicht in Weingeist; dessgleichen verwitternde. Dagegen lösen sich alle zerfliefsliche, mit Ausnahme des kohlensauren Kalis, phosphorigsauren Kalis und weniger anderer Verbindungen.

Da der Weingeist nicht alle die Verbindungen löst, die in Wasser löslich sind, so zeigen viele Stoffe, in Weingeist gelöst, in Berührung mit andern Stoffen nicht immer die Reactionen, welche sie nach dem Lösen in Wasser damit zeigen. So röthen manche in

absolutem Weingeist gelöste Säuren nicht Lackmus, und wirken nicht auf den kohlensauren Kalk u. s. w., wohl weil das Kalksalz, welches sich zu bilden hat, nicht in Weingeist löslich ist. Doch scheint bei einigen dieser nicht eintretenden Reactionen noch eine andere Ursache mitzuwirken. vgl. die (I, 112 bis 113) angeführten, so wie die bei Essigsäure, Oxalsäure, Tartersäure, Traubensäure und Citronsäure mitzutheilenden Fälle.

Mehrere Stoffe ertheilen dem Weingeist, durch ihre Lösung darin, die Eigenschaft, mit einer besonders gefärbten Flamme zu verbrennen, wie Boraxsäure, Lithonsalze, Barytsalze, Strontiansalze, Kalksalze, Kupfersalze u. s. w.

Verbindungen im Einzelnen.

Sauerstoff. 100 Maafs Weingeist von 0,84 spec. Gew. absorbiren bei 18° 16,25 M. *Sauerstoffgas.* SAUSSURE (*Gilb.* 47, 167).

Wasserstoff. 100 Maafs Weingeist von 0,84 spec. Gew. absorbiren bei 18° 5,1 M. *Wasserstoffgas.* SAUSSURE.

Mit dem *Wasser* mischt sich der Weingeist nach allen Verhältnissen zu *wässrigem Weingeist*, welcher je nach seiner Stärke, bei 0,83 bis 0,84 spec. Gew. *höchst rectificirter Weingeist*, *Spiritus Vini rectificatissimus*, oder *Alcohol Vini*, bei ungefähr 0,900 spec. Gew. *rectificirter Weingeist*, *Spiritus Vini rectificatus*, und bei ungefähr 0,94 spec. Gew. *Branntwein* genannt wird. — Die Affinität zwischen Wasser und Weingeist übertrifft mehrere andere Affinitäten, daher Weingeist aus dem Wasser manche nicht in Weingeist lösliche Salze, und Wasser aus dem Weingeist manche nicht in Wasser lösliche Stoffe, wie Harze, Oele u. s. f. niederschlägt. — Der Weingeist zieht aus der Luft begierig Wasser an. YELIN. Wasser in einer Schale neben einer Schale mit Weingeist unter eine Glocke gestellt, nimmt Weingeistdampf auf. GRAHAM. Der Weingeist mischt sich mit dem Wasser unter Wärmeentwicklung und Verdichtung. Ein wässriger Weingeist von 0,97 spec. Gew. jedoch zeigt bei weiterem Wasserzusatz zwar noch Wärmeentwicklung, aber statt Verdichtung Volumvergröfserung. THILLAYE (*Gilb.* 46, 194). Aber absoluter Weingeist zeigt mit jeder Wassermenge eine Contraction. Diese ist bei 55 Maafs (1 At.) absol. Weingeist auf 45 M. (6 At.) Wasser am stärksten, so dass das Gemisch, statt 100 M. blofs 96,23 M. einnimmt, also Verdichtung um 3,77 Proc. RUDBERG (*Pogg.* 13, 496). vgl. KOPP (*Pogg.* 53, 356), welcher besonders den Einfluss der Temperatur ausführlicher in Rechnung zieht. Weingeist, mit Eis zusammengebracht, erzeugt Kälte. TRALLES (*Gilb.* 38, 365). Beim Mengen von 1 Th. Schnee auf 0° mit 2 Th. Weingeist auf 0° entsteht, je nach dem Procentgehalt des Weingeistes an absolutem Weingeist folgende Erkältung: bei 99 Proc. um 21°; bei 70 Proc. um 20°; bei 60 Proc. um 18°; bei 50 Proc. um 16,5°; bei 40 Proc. um 15°; bei 30 Proc. um 12° und bei 20 Proc. um 8°. Bei gleichen Mengen von Weingeist und Schnee beträgt die Erkältung ungefähr 1° mehr. R. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 25, 253).

Tabelle über den Gehalt des wässrigen Weingeistes an absolutem Weingeist, von MEISSNER. (Dessen *Aräometrie in ihrer Anwendung auf Chemie und Technik.* Wien 1816. Th. 2, 27.)

Spec. Gew. des wässrigen Weingeistes, wenn er in 100 Th. enthält:

an Weingeist	dem Gewicht nach bei 20°	dem Gewicht nach bei 17,5°	dem Maafs nach bei 20°	dem Maafs nach bei 17,5°
100 Th.	0,791	0,793	0,791	0,793
95	0,805	0,801	0,809	0,811
90	0,818	0,822	0,824	0,828
85	0,831	0,835	0,839	0,843
80	0,843	0,847	0,854	0,857
75	0,856	0,859	0,867	0,869
70	0,868	0,870	0,880	0,883
65	0,880	0,883	0,893	0,896
60	0,892	0,895	0,906	0,907
55	0,904	0,906	0,917	0,919
50	0,915	0,917	0,928	0,930
45	0,926	0,928	0,938	0,940
40	0,937	0,939	0,947	0,949
35	0,947	0,948	0,955	0,958
30	0,955	0,958	0,963	0,964
25	0,963	0,965	0,969	0,970
20	0,970	0,971	0,975	0,976
15	0,977	0,977	0,981	0,980
10	0,984	0,983	0,987	0,986
5	0,992	0,991	0,993	0,993
0	1,000	1,000	1,000	1,000

Aehnliche Tabellen haben entworfen: BLAGDEN und GILPIN (*Phil. Transact.* 1794; auch *Thomson System d. Chemie.* Uebers. 2, 258); LOWITZ (*Crell Ann.* 1796, 1, 202); RICHTER (Dessen *Stöchiometrie* 3, 280; und Dessen *Neuere Gegenst.* 8, 77); und TRALLES (*Gilb.* 38, 386).

Bei GAY-LUSSAC's Alkoholometer (I, XXI.) zeigen die Grade die Zahl der Maafse absoluten Weingeists an, welche bei 15° in 100 Maafsen des wässrigen Weingeists enthalten sind. — KÖRNERS Alkoholometer nach Volumprocenten (*Kastn. Arch.* 22, 251); von KÖRNER verbessertes Richtersches Aräometer (*N. Tr.* 23, 1, 1); — Alkoholometer von STRECKER (*Repert.* 45, 196); — SPENDRUPS Alkoholometer, welches bei 11,25° zwischen Wasser und höchstrectificirtem Weingeist in 16 Grade getheilt ist (*Schw.* 39, 475).

Wegen der Grade nach BECK, CARTIER und BAUMÉ s. I, XX. — Nach GILPIN sind 50° Bm = 0,790 spec. Gew.; 40° = 0,817; 30° = 0,867; 20° = 0,928; 10° = 1,000. — Nach SÖMMERRING zeigen 45° Bm absoluten Weingeist an; 36° Bm 80-procentigen Weingeist; 31° Bm 70-procentigen; 26° Bm 60-procentigen; 21° Bm 50-procentigen; 19° Bm 40-procentigen; 16° Bm 30-procentigen und 14° Bm 20-procentigen Weingeist.

Der wässrige Weingeist lässt in starker Kälte einen Theil seines Wassers herausgefrieren, um so schwieriger, je weniger dieses im Gemische beträgt. Durch das Verdampfen der schwefligen Säure lässt sich blofs Weingeist von höchstens 33° Bm zum Gefrieren bringen. BUSSY.

Wässriger Weingeist in einem mit Blase zugebundenen Gefäfse warmer Luft ausgesetzt, oder besser, unmittelbar in Kalbs- oder Rinder-Blase eingeschlossen, lässt durch die Blase fast blofs das Wasser hindurchgehen, welches dann verdampft, während am Ende absoluter Weingeist zurückbleibt; an kalter feuchter Luft wird der in der Blase eingeschlossene Weingeist wieder wasserhaltiger. SÖMMERRING (*Denkschriften d. k. Akad. d. Wissensch. zu München.* 1811, 1814, 1820 u.

1824). — Die Blase wird in Wasser eingeweicht, ausgewaschen, aufgeblasen, von allem Fett u. s. w. gesäubert. Man unterbindet fest die Harnschnur und die Harnleiter, und überzieht die Blase aufsen zweimal und etwa auch einmal inwendig mit Hausenblasenlösung, wodurch das Verdampfen des Weingeistes um so vollständiger gehindert wird. Man setzt die mit Weingeist gefüllte Blase der Sonnenwärme aus, oder hängt sie in die Nähe eines Stubenofens, oder über eine erhitzte Sandcapelle. — 4 Th. Weingeist von 75 Proc. Gehalt an absolutem Weingeist werden zu 3 Th. absolutem Weingeist. — Bei Anwendung stärkern Weingeistes bleibt die Blase trocken und es verflüchtigt sich nur sehr wenig Weingeist; bei schwächerem Weingeist wird die Blase etwas feucht, und lässt neben dem Wasser auch ein wenig Weingeist verdunsten. Absoluter Weingeist verdunstet in einer Blase höchst langsam; reines Wasser sehr schnell, wobei es zum Theil in Tropfen durchsickert. Schwächerer Weingeist lässt in derselben Zeit mehr Wasser verdunsten, als stärkerer. — Dieselbe Blase kann hundertmal gebraucht werden, doch wird sie allmälig steifer und lässt das Wasser schwieriger verdunsten. — Diese merkwürdige von Sömmerring entdeckte Thatsache ist mit Demselben daraus zu erklären, dass die Blase gröfsere Adhäsion (oder Affinität?) gegen Wasser hat, durch welches sie auch erweicht wird, und welches sie daher hindurchgehen lässt, als gegen Weingeist. — van Mons (*Ann. génér. d. Scienc. phys.* 1819, 76), Geiger (*Mag. Pharm.* 11, 141), Fr. v. Esenbeck (*Br. Arch.* 16, 104), K. Gruner (*N. Br. Arch.* 35, 27), nach welchem eine gleichförmig erhaltene höhere Temperatur von ungefähr 45° am schnellsten wirkt, Meurer (*N. Br. Arch.* 35, 29), Bley (*N. Tr.* 14, 2, 273 u. *N. Br. Arch.* 35, 30), Uterbark (*N. Br. Arch.* 35, 30) und Fr. Jahn (*N. Br. Arch.* 35, 290) haben diese Versuche Sömmerrings bestätigt.

Hiermit hängt der bei der Lehre von der Endosmose (I, 29) angeführte Versuch Parrots zusammen.

Entfernt damit verwandt ist folgender Versuch: bringt man je 3 Unzen Weingeist von 0,964 spec. Gew. in 2 verschieden weite Cylinder, so dass die Weingeistschicht im weitern 2 Zoll und im engern 6 Zoll Höhe besitzt, und bietet beide Cylinder, mit Papier zugebunden, der Luft dar, bis aus jedem ½ Unze verdunstet ist, so zeigt sich der Rückstand im engern Cylinder weingeistreicher, als der im weitern. Graham (*Pogg.* 17, 347).

Siedpunct des wässrigen Weingeistes.

Nach Gröning (*Ann. Phil.* 313).						Nach Yelin (*Kastn. Arch.* 2, 340) bei 26″ 7,19‴ Barom.	
Weingeist-procente.	Sied-punct.	Weingeist-procente.	Sied-punct.	Weingeist-procente.	Sied-punct.	Weingeist-procente.	Sied-punct.
5	96,3°	40	84,1°	70	80,9°	94	76,97°
10	92,9	45	83,4	75	80,3	95	76,99
15	91,0	50	83,1	80	79,7	96	76,92
20	89,1	55	82,2	85	79,4	97	76,85
25	87,5	60	81,9	90	79,0	98	76,85
30	86,2	65	81,5	95	78,4	99	76,90
35	85,0					100	77,02

Nach Yelin hat also 97- bis 98-procentiger Weingeist einen etwas niedrigeren Siedpunct, als absoluter. Duflos (*Kastn. Arch.* 14, 293) hält Yelins Versuche für unsicher, indem der heifse Weingeist aus der Luft begierig Wasser anzieht.

Nach Dalton siedet 43-procentiger Weingeist bei 84°.

Bei der Destillation schwächeren Weingeistes geht zuerst stärkerer über, während zuletzt blofs Wasser im Rückstand bleibt. — Nach Sömmerring erhält man bei raschem Destilliren im Anfange stärkeren Weingeist, als bei langsamem. Ein schwacher Weingeist liefert hierbei verhältnissweise einen stärkern, als ein schon mehr entwässerter. So zeigt die

zuerst übergehende Portion bei 12-procentigem Weingeist 62, bei 28-procentigem 64, bei 40-procentigem 67, bei 55-procentigem 74, bei 70-procentigem 80, bei 82-procentigem 86 und bei 89-procentigem 90 Procent Weingeistgehalt. SÖMMERRING — Ein Gemisch aus 1 Th. absol. Weingeist und 15 Th. Wasser siedet anfangs bei 93,5°; das zuerst übergehende Fünfzigstel ist 60-procentiger Weingeist, das zweite 54-procentiger, das dritte 48-procentiger, das vierte 42-, das fünfte 36-, das sechste 30-, das siebente 24-, das achte 18-, das neunte 12- und das zehnte 6-procentiger Weingeist, also zeigt sich von den ersten 10 Fünfzigsteln des Destillats jedes folgende um 6 Proc. Weingeist ärmer. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 18, 383).

Der Weingeist lässt sich, seines niedrigern Siedpunctes ungeachtet, durch wiederholte Destillation nicht völlig vom Wasser befreien, sondern nach SAUSSURE nur auf das spec. Gew. von 0,8248, nach SÖMMERRING auf 90 Proc. Weingeistgehalt, nach JOSS (*Schw.* 69, 337) auf 0,820 spec. Gew. (auch ungefähr 90 Proc.) und nach SOUBEIRAN auf 92,6 Proc. bringen. Denn da nach (I, 235) eine bei der gegebenen Temperatur elastische Flüssigkeit die Verdampfung einer andern Materie unterhalb deren Siedpunct veranlasst, so nimmt auch der beim Erhitzen des wässrigen Weingeistes sich erzeugende Weingeistdampf eine seinem Volum und Hitzgrad entsprechende Menge Wasserdampf unterhalb des Siedpuncts des Wassers in sich, geht so über und wird mit ihm wieder verdichtet.

Fast absoluter Weingeist lässt bei gebrochener Destillation zuerst wasserhaltigen und dann erst absoluten Weingeist übergehen. SÖMMERRING. Von YELIN, FUCHS und DUFLOS (*Kastn. Arch.* 14, 291) bestätigt. — Zieht man von 100 Th. Weingeist von 98,5 Proc. Weingeistgehalt nach einander Mengen von 10 bis 13 Th. ab, bis 20 Th. zurückgeblieben sind, so hat bei 21° das erste Destillat 0,7965 spec. Gewicht, das zweite 0,7945, das dritte und vierte 0,7950, das fünfte 0,7935, das sechste 0,7915 und das siebente 0,7910, und der Rückstand hat 0,7905 spec. Gewicht. DUFLOS. — Auch diese Erfahrung ist wohl aus dem Verdunsten des Wasserdampfes im Weingeistdampf abzuleiten. Die Adhäsion des zuerst sich bildenden Weingeistdampfs zum Wasserdampf veranlasst dessen Bildung, so lange noch Wasser vorhanden ist, und es bleibt immer wasserfreierer Weingeist zurück. YELIN erklärt diese Erscheinung daraus, dass nach seinen Versuchen Weingeist von 97 Procent Weingeistgehalt einen etwas niedern Siedpunct habe, als absoluter.

Kohlenstoff. 100 Maafs Weingeist von 0,84 spec. Gew. absorbiren bei 18° 14,5 M. *Kohlenoxydgas.* SAUSSURE.

Die tropfbare *Kohlensäure* mischt sich nach jedem Verhältniss mit Weingeist. THILORIER. Lässt man das kohlensaure Gas sich in einer Röhre verdichten, welche Weingeist hält, so bilden sich Streifen in der Flüssigkeit und sie wird bald milchig. Beim Oeffnen der Röhre entweicht die Kohlensäure unter heftigem Aufbrausen, und lässt unveränderten Weingeist in der Röhre. Hält der Weingeist Schellack gelöst, so wird dieses durch die Kohlensäure in weifsen Flocken gefällt, die sich wieder lösen, wenn man die Kohlensäure entweichen lässt. MITCHELL (*Ann. Pharm.* 37, 358). — Bei 18° absorbiren 100 Maafs Weingeist von 0,803 spec. Gew. 260 M. und 100 M. Weingeist von 0,84 spec. Gew. 186 M. *kohlensaures Gas.* SAUSSURE.

Boron. — Die gewässerte *Boraxsäure* [nicht die wasserfreie, GRAHAM (*Ann. Chim. Phys.* 63, 281), auch die wasserfreie, EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* 16, 136)] löst sich in absolutem Weingeist, leichter in wässrigem. Die Lösung brennt mit schöner grüner und gelber Flamme. Beim Kochen der Lösung verflüchtigt sich mit dem Weingeistdampfe viel Boraxsäure. A. VOGEL (*Schw.* 18, 212).

Phosphor. — Der *Phosphor* löst sich in 320 Th. kaltem, in 240 Th. warmem Weingeist von 0,799 spec. Gew.; letztere Auflösung lässt beim Erkalten 1/4 des Phosphors fallen; die Auflösung wird mit Wasser milchig, BUCHNER (*Repert.* 9, 368). Sie riecht nach Phosphorwasserstoffgas, und erzeugt, im Dunkeln in Wasser gegossen, eine Art Flamme über demselben, BOYLE, BRUGNATELLI (*Ann. Chim.* 24, 41). Aus der im Dunkeln zum Kochen erhitzten Auflösung erhebt sich eine 6 Zoll lange, nicht zündende Flamme; die Lösung fällt Kupfer-, Quecksilber-, Silber- nnd Gold-Salze. GROTTHUSS. — Der Weingeist löst leicht die *phosphorige* und die *Phosphor-Säure*. — 100 Maafs Weingeist von 0,85 spec. Gew. absorbiren 50 Maafs *Phosphorwasserstoffgas*. GRAHAM.

Schwefel. — 1 Th. *Schwefel* löst sich in 20 Th. erwärmtem fast absoluten Weingeist, weniger in schwächerem; die Lösung erfolgt auch, wenn man die Dämpfe beider Körper zusammentreten lässt. Röthlichgelbe, nach Hydrothion riechende und schmeckende, die Metalle schwärzende, durch Wasser fällbare Flüssigkeit. LAURAGAIS, FAVRE (*A. Gehl.* 2, 343; 4, 228). Nach CHEVALLIER (*J. Chim. méd.* 2, 587) braucht 1 Th. Schwefel, selbst bei anhaltendem Kochen, 600 Th. Weingeist von 40° Bm zur Lösung; beim Zusammentreten der Dämpfe beider Stoffe löst sich noch weniger Schwefel. — 100 Maafs Weingeist von 0,84 spec. Gew. absorbiren bei 18° 11577 M. *schwefligsaures Gas*. SAUSSURE. Die Verbindung ändert sich nicht im Lichte. DÖBEREINER. — Das unter Vermeidung aller Erhitzung bereitete Gemisch von 4 Th. wasserfreier *Schwefelsäure* und 3 Th. absolutem Weingeist ist farblos, dickflüssig und liefert bei —10° keine Krystalle. KUHLMANN. Das Gemisch des Weingeists mit *Vitriolöl* s. (IV, 569) — 100 Maafs Weingeist von 0,84 spec. Gew. verschlucken bei 18° 606 Maafs *Hydrothiongas*. SAUSSURE. Der widrige Geruch dieses Gemisches erinnert weniger an den des Hydrothions, als an den des Schwefelvinafers, von welchem vielleicht ein wenig gebildet wird. L. A. BUCHNER (*Repert.* 61, 38). — Der Weingeist löst den *Schwefelkohlenstoff*, der durch Wasser wieder gefällt wird. — Flüssiger *Schwefelphosphor*, mit 80-procentigem Weingeist geschüttelt, bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich im Sonnenlicht nicht verändert. Wasser macht sie milchig durch Ausscheidung von Phosphortheilchen, welche sich in der Sonne gelb, dann rothgelb färben, während sich ein knoblauchartiger Geruch nach phosphoriger Säure und Hydrothion entwickelt, deren Gegenwart sich auch durch die Reactionen gegen schwere Metalle zu erkennen gibt. R. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 365).

Selen. — Der Weingeist löst leicht und reichlich die *selenige Säure*. BERZELIUS.

Iod. — Der Weingeist löst das *Iod* schnell und in grofser Menge, und bildet damit eine dunkelrothbraune, flüchtige Auflösung, aus welcher Wasser das Iod in kleinen, anfangs röthlich erscheinenden Krystallen fällt, VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 90, 249). Die Lösung zersetzt sich mit der Zeit unter Bildung von Hydriod und Iodvinafer. COLIN, LE ROYER. Man kann ihr durch Schütteln mit Quecksilber das Iod entziehen,

doch bleibt, falls man die Lösung nicht mit der doppelten Wassermenge versetzt, selbst bei überschüssigem Quecksilber etwas Einfachiodquecksilber gelöst. Aber Kupferfeile entzieht bei 2 Minuten langem Schütteln alles freie Iod, und lässt blofs das beim Stehen gebildete Hydriod und Iodvinafer in der farblosen Flüssigkeit. HERZOG (*N. Br. Arch.* 40, 37). Mit schwefligsaurem Gas gesättigter absoluter Weingeist löst viel mehr Iod, als reiner; aus der braunen Lösung krystallisirt im Sonnenlichte Schwefel in 1/2 Zoll langen Säulen heraus, was ohne Gegenwart von Iod nicht erfolgt. DÖBEREINER (*Repert.* 15, 419). — Die *Iodsäure* löst sich sehr wenig in Weingeist, und wird daher durch ihn aus der wässrigen Lösung gefällt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 70). — Die *Ueberiodsäure* löst sich leicht. BENCKISER. — Der Weingeist mischt sich mit wässrigem *Hydriod* und verschluckt ohne Zweifel reichlich das Hydriodgas.

Chlor. — 100 Th. Weingeist von 36° Bm verschlucken bei 12,5° 68 Th. salzsaures Gas, wobei die Temperatur um 17,5° steigt. Es bildet sich eine farblose, ölige, rauchende, sehr saure Flüssigkeit von 1,134 spec. Gew., welche bei 37° unter Entwicklung von Chlorvinaferdampf ins Sieden kommt, und welche sich mit einem Gemisch von Weingeist und Vitriolöl ohne Erhitzung mischt, aber mit Wasser unter Erhitzung und Entwicklung ätherisch riechender Blasen (von Chlorvinaferdampf). BOULLAY (*Ann. Chim.* 63, 90; auch *N. Gehl.* 4, 37). Während der Absorption des salzsauren Gases, sowie beim gelinden Erhitzen der Verbindung entwickelt sich ein mit grüner Flamme und Salzsäuredampf verbrennendes Gas. GEHLEN (*A. Gehl.* 2, 224). [Wohl Gemenge von Chlorvinaferdampf und Luft.] — 100 Maafs Weingeist verschlucken 1200 M. *Phosgengas.* — Er absorbirt das *Chlorborongas.* — Er bildet mit der *campherartigen Verbindung* von BERZELIUS und MARCET (I, 755 u. IV, 285) eine Lackmus röthende, unangenehm, sehr sauer schmekkende, Zink unter Entwicklung eines stinkenden Gases auflösende, bei der Destillation schwefligsaures und kohlensaures Gas, Weingeist und Chlorvinafer entwickelnde, durch Wasser gröfstentheils fällbare und weingeistiges salpetersaures Silberoxyd erst nach einiger Zeit fällende Flüssigkeit. BERZELIUS.

Fluor. — 1 Th. absoluter Weingeist, bei 0° mit der aus 1 Th. Flussspath und 2 Th. Vitriolöl entwickelten *Flusssäure* beladen, ist gelblich gefärbt und riecht und schmeckt nach Löffelkraut und sauer. Wasser scheidet aus dem Gemisch nichts ab, aber bei theilweiser Destillation liefert es ein Destillat, welches neben Weingeist einen Fluorvinafer zu enthalten scheint. REINSCH (*J. pr. Chem.* 19, 314). — Weingeist von 42° Bm, mit *Fluorborongas* gesättigt, bildet eine sehr saure, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. DESFOSSES. — Absoluter Weingeist absorbirt das Gas reichlich und unter Erhitzung, und gesteht zuletzt zu einer klaren rauchenden Gallerte. Das Gemisch nimmt bei Zusatz von Kalilauge, ohne Ausscheidung einer Aetherschicht, einen angenehmen, von dem des Vinäthers verschiedenen Geruch an, und gibt bei der Destillation blofs Weingeist. LIEBIG (*Pogg.* 24, 171). KUHLMANNS Angaben s. (IV, 586).

Stickstoff. — 100 Maafs Weingeist von 0,84 spec. Gew. verschlucken bei 18° 4,2 M. *Stickgas.* SAUSSURE. — Aus der Luft nimmt absoluter Weingeist 0,11 Maafs auf, die zu 1/3 aus Sauerstoffgas und zu 2/3 aus Stickgas bestehen, und von welchen gleich viel Wasser 2/3 austreibt.

DÖBEREINER (*Gilb.* 72, 432.) — 100 Maafs Weingeist von 0,84 spec. Gew. absorbiren bei 18° 153 M. *Stickoxydulgas.* SAUSSURE. — Der Weingeist verschluckt beinah sein gleiches Volum *Stickoxydgas*, welches sich durch Erwärmen nicht wieder austreiben lässt. PRIESTLEY. — 3 Th. Weingeist von 38° Bm absorbiren ungefähr 1 Th. *Ammoniakgas.* BOULLAY. — 1 M. Weingeist von 0,829 spec. Gew. verschluckt ungefähr 50 M. Ammoniakgas. J. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 16, 254). Bei gelindem Erwärmen wird das Gas wieder ausgetrieben. — Der Weingeist löst das *Iod-Ammoniak.* — Er löst das einfach *kohlensaure Ammoniak*, J. DAVY; das *unterphosphorigsaure Ammoniak* (sehr leicht) und das *Hydrothion-Ammoniak*; — *schwefelsaures Ammoniak* löst sich nicht in absolutem Weingeist, aber bei 14° in 500 Th. Weingeist von 0,872 und in 62,5 von 0,905 spec. Gew. ANTHON. *Hydriod-Ammoniak* löst sich reichlich, *Hydrobrom-Ammoniak* und *Salmiak* (dieser in 14 Th. siedendem höchstrectificirten Weingeist, WENZEL); *chlorsaures Ammoniak* leicht, *überchlorsaures* wenig. Auch die Verbindungen des *Ammoniaks* mit *Phosgen*, *Halbchlorschwefel*, *Einfachchlorschwefel* und *Fluorboron* lösen sich in absolutem Weingeist; auch das *flusssaure Ammoniak* und das *salpetersaure* (in 1,1 siedendem. WENZEL).

Metalle. — Der Weingeist löst nur solche Metalloxyde, die entweder einen alkalischen oder einen sauren Charakter besitzen. Er löst von den Schwefelmetallen blofs die des Kaliums und Natriums; er löst eine etwas gröfsere Zahl von Iod- und Brom-Metallen und eine noch gröfsere von Chlormetallen. — Er löst nicht oder nur in sehr kleiner Menge die Salze der Kohlensäure, der Boraxsäure, der phosphorigen und Phosphorsäure, der unterschwefligen, schwefligen, Unterschwefel- und Schwefel-Säure, der Iodsäure und Ueberiodsäure. Nur das schwefelsaure Eisenoxyd und Platinoxyd ist leicht in Weingeist löslich. Dagegen löst er mehrere unterphosphorigsaure Metalloxyde, noch mehr bromsaure, chlorsaure und überchlorsaure und sehr viele salpetersaure.

Kalium. — Kocht man GAY-LUSSACS Pyrophor (mit schwefelsaurem Kali und Kohle dargestellt), welcher Kohle, *Schwefelkalium* und trocknes *Kali* hält, mit absolutem Weingeist aus, so liefert das Filtrat zuerst Krystalle von weingeisthaltigem Kali, dann farblose Säulen von weingeisthaltendem Schwefelkalium. Beide verwandeln sich an der Luft in essigsaures Kali. Erstere entwickeln beim Erhitzen zuerst Weingeist, dann über 250°, unter einiger Bräunung Hydrocarbone in grofser Menge. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 103). [Sind diese Krystalle Kali + Weingeist oder $C^4H^5KO^2$? vgl. IV, 594] — Das *Kalihydrat* löst sich reichlich in starkem Weingeist zu *weingeistigem Kali*, einer öligen, schweren, sehr ätzenden, anfangs farblosen, aber sich bald gelb und rothbraun färbenden (IV, 593) Flüssigkeit. — Destillirt man concentrirte Kalilauge mit Weingeist, bis auch das Wasser übergegangen ist, so liefert der Rückstand, mit Schwefelsäure neutralisirt, bei der Destillation wiederum Weingeist, der also vom Kali zurückgehalten worden war. BOULLAY. — Die Lösung von Kalihydrat in 25 bis 30-procentigem Weingeist zerfällt beim Schütteln mit Aether in wässriges Kali unten und in Weingeist haltenden Aether oben. Bei stärkerem

Weingeist scheidet der Aether nur wenig Kali ab; das meiste bleibt im Aetherweingeist gelöst, kann aber durch Schütteln mit Wasser ganz ausgeschieden werden. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 248). — Der Weingeist löst das *Schwefel-*, *Schwefelkohlenstoff-Schwefel-* (sehr sparsam), *Iod-*, *Brom-* (wenig), *Chlor-* (in 48 s. WENZEL) und *Fluorboron-Kalium*. Das Chlorkalium wird aus seiner weingeistigen Lösung durch überschüssigen Aether fein krystallisch gefällt. DÖBEREINER. — *Einfach kohlensaures Kali* löst sich nur in sehr verdünntem Weingeist und entzieht stärkerem das Wasser, unter dem Weingeist eine Schicht bildend. Es lässt sich 1 Th. kohlens. Kali in 9 Th. Weingeist von 17° Bm lösen; fügt man zu dieser Lösung noch mehr kohlens. Kali, so fällt dieses, durch Entwässerung des Weingeistes, den zuerst gelösten Theil des Salzes, unter dem Weingeist eine wässrige Schicht bildend; schüttelt man concentrirtes kohlensaures Kali (*Oleum Tartari*) mit Weingeist von 20° Bm, so nimmt es etwas Wasser und Weingeist auf, und trübt sich dann bei jedesmaligem Erhitzen, wodurch der Weingeist jedesmal wieder ausgeschieden wird. GUIBOURT (*J. Pharm.* 13, 103). — Der Weingeist löst *doppeltkohlensaures Kali* (sehr wenig, nur beim Kochen), *unterphosphorigsaures Kali* (reichlich), *bromsaures Kali* und *chlorsaures Kali* (beide sehr sparsam) und den *Salpeter* (in 48 sied. WENZEL). Sogar in Weingeist von 0,905 spec. Gew. ist das einfachschwefelsaure Kali unlöslich. ANTHON.

Natrium. — Das *Natronhydrat* gibt mit dem Weingeist eine dem weingeistigen Kali ähnliche Lösung. — Der Weingeist löst das *Schwefelnatrium* (sparsam), das *Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium* (reichlich), und sehr sparsam das *Iod-*, *Brom-*, *Chlor-*, *Fluor-* und *Fluorboron-Natrium*. Er löst das *unterphosphorigsaure* (sehr reichlich), *phosphorigsaure*, *chlorsaure* (sparsam), und *salpetersaure* (in 10 Th. sied. WENZEL) *Natron*. Auch das Chlornatrium wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether in feinen Krystallen gefällt. DÖBEREINER.

Lithium. — Das *Lithonhydrat* löst sich sehr wenig in Weingeist, und wird durch ihn aus der wässrigen Lösung theilweise gefällt. C. G. GMELIN. Der Weingeist löst das *Schwefellithium*, und sehr reichlich das *Chlorlithium* und das *salpetersaure Lithon*.

Baryum. — *Wasserfreier Baryt* bildet mit absolutem Weingeist in 24 Stunden farrenkrautartige Blättchen. Diese färben sich mit der Zeit gelb; beim Erhitzen entwickeln sie zuerst Weingeist, dann unter schwacher Verkohlung Doppeltkohlenwasserstoff [Vinegas?] nebst etwas Vierfachkohlenwasserstoff [dieser ist wohl Benzol?], brenzlichem gelben Oel und Wasser (nie Aether), und lässt endlich weifsen kohlensauren Baryt. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 104). — 1 Th. *Barythydrat* löst sich in 150 bis 200 Th. kochendem Weingeist (*Berzelius Lehrb.*). Das Barytwasser wird nicht durch Weingeist getrübt. — Der Weingeist löst leicht das *Iodbaryum* und *Brombaryum*, wenn er fast absolut ist, kalt $^1/_{8000}$ und heifs $^1/_{5000}$ *Chlorbaryum*, und reichlich den *überchlorsauren Baryt*.

Strontium. — Der Weingeist löst sehr wenig den *Strontian*, mäfsig das *Chlorstrontium*, und reichlich den *chlorsauren* und *überchlorsauren Strontian*.

Calcium. — Kochender Weingeist löst eine Spur Kalk, so dass er rothes Lackmus bläut und durch Oxalsäure getrübt wird.

BONASTRE (*J. Pharm.* 10, 9). Beim Abdestilliren von Weingeist über Kalk bleibt von diesem eine grofse Menge gebunden, die selbst bei 130° nicht entweicht. LIEBIG. Der Weingeist trübt stark das Kalkwasser. Er löst eine Spur *kohlensauren Kalk*, so dass er rothes Lackmus bläut. GRISCHOW (*Schw.* 27, 26). Er löst leicht das *Bromcalcium*, und sehr reichlich das *Chlorcalcium* und den *chlorsauren, überchlorsauren* und *salpetersauren Kalk*. — Das Chlorcalcium zerfliefst im Dampfe des absoluten Weingeistes. Es löst sich in diesem sehr reichlich und unter starker Wärmeentwicklung, die oft bis zum Kochen des Weingeistes geht. Bei 78,3° löst sich 1 Th. Chlorcalcium in 1,43 Th. absolutem Weingeist. Die Lösung von 1 Th. trocknem Chlorcalcium in 5 Th. absolutem Weingeist, zu gröfserer Concentration eingekocht, liefert beim Erkalten allmälig kleine, wasserhelle, sehr weiche, oft zart gestreifte, meist dreieckige Tafeln. Sie halten 41 Proc. Chlorcalcium auf 59 Proc. Weingeist [also 1 At. Chlorcalcium auf 2 Weingeist]. Sie verlieren den Weingeist völlig bei 121°. An der Luft zerfliefsen sie. Eine gleiche Zusammensetzung hat diejenige Lösung, welche bei 90,55 kocht. Eine Lösung von 4 Th. Chlorcalcium in 10 Th. absolutem Weingeist gibt bei 45,6° noch keine Krystalle, krystallisirt aber völlig in der Kälte. Gegenwart von Wasser stört das Krystallisiren, so dass es bei 99-procentigem Weingeist nur schwierig, und bei Weingeist von 0,827 spec. Gew. gar nicht mehr erfolgt. Bei Wassergehalt verliert die Verbindung ihren Weingeist erst bei einer viel stärkeren Hitze, als 121°; selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 205 bis 260° hält bei Gegenwart von Wasser der Rückstand noch Spuren von Weingeist. GRAHAM. — Die Lösung des Chlorcalciums in gleich viel Weingeist, dessen Siedpunct bei 82,5° liegt, siedet bei 85°. DUFLOS. — Im Ueberschuss zugefügter absoluter Aether fällt das Chlorcalcium aus seiner Lösung in absolutem Weingeist; bei weniger Aether bleibt ein wenig Chlorcalcium gelöst, welches sich bei jedesmaligem Erwärmen, schon durch die Wärme der Hand, unter starker Trübung abscheidet und beim Erkälten wieder löst. Eben so verhält sich der salpetersaure Kalk. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 249). 1 Maafs mit Chlorcalcium gesättigter absoluter Weingeist gibt mit 6 M. Aether ein klares Gemisch, aber bei 12 M. Aether weiter trübt sich das Gemisch und setzt Chlorcalcium, wahrscheinlich als Alkoholat, als weifses Pulver ab. — Mischt man 1 Maafs kalt gesättigte wässrige Chlorcalciumlösung mit 1 M. absolutem Weingeist und schüttelt dann mit 1 M. absolutem Aether, so bilden sich in der Ruhe 2 gleich hohe Schichten, unten weingeisthaltendes wässriges Chlorcalcium, oben Gemisch von Weingeist und Aether. Fügt man hierzu noch 1 M. Aether, und schüttelt stark, so erhält man in der Ruhe 1 M. untere Schicht von wässrigem Chlorcalcium und 3 M. obere Schicht von Aether-Weingeist. — Dagegen geben 1 M. wässriges Chlorcalcium, 2 M. Weingeist und 1 M. Aether ein gleichartiges Gemisch. Also zieht das Chlorcalcium vorzugsweise das Wasser an, der Aether den Weingeist, und bei Abwesenheit von Wasser entzieht der Aether dem Chlorcalcium den Weingeist. DÖBEREINER. — Die gesättigte Lösung von, über der Weingeistlampe getrocknetem *salpetersauren Kalk* in absolutem Weingeist wird beim Erkalten dickflüssig, und erstarrt erst nach einigen Tagen in einer kalten Nacht zu einer nicht krystallischen, wenig feuchten Masse. Diese hält nach dem Trocknen und Auspressen 58,97 Proc.

salpetersauren Kalk und 41,03 Weingeist, also auf 1 At. Kalksalz etwas mehr als 1 At. Weingeist. GRAHAM. Aus 1 Maafs der gesättigten Lösung von salpetersaurem Kalk in absolutem Weingeist fällen nicht 2 Maafs Aether, aber 15 M. das Kalksalz theils krystallisch, theils als flüssiges Alkoholat. DÖBEREINER.

Magnium — Kochender Weingeist löst eine Spur *Bittererde* auf, so dass er rothes Lackmus bläut. BONASTRE. Keine andere Erde ist in Weingeist löslich. Der Weingeist löst reichlich das *Chlormagnium*, die *chlorsaure Bittererde* und die *salpetersaure Bittererde*. Das Chlormagnium gibt mit Weingeist ein Alkoholat. — Die salpetersaure Bittererde, bis zu anfangender Zersetzung getrocknet, löst sich in 4 Th. absolutem Weingeist bei 15,6° und in 2 Th. kochendem. Die heifs gesättigte Lösung setzt beim Erkalten eine Krystallmasse von 1,00 bis 1,10 spec. Gew. ab, welche viel härter ist, als eine Chlorcalciumverbindung, und welche auf 74 Th. (1 At.) salpetersaure Bittererde 205 Th. ($4^1/_2$ At.) Weingeist hält. Die Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen und entwickelt zuerst den Weingeist, dann salpetrige Dämpfe; bei behutsamem trocknet sie ohne Säureverlust aus. GRAHAM.

Cerium. — Blofs das *Chlorcerium* und *salpetersaure Ceriumoxydul* ist in Weingeist löslich. — Von in Weingeist löslichen unorganischen *Lanthanverbindungen* ist nichts bekannt.

Das *Iodyttrium* löst sich wenig. — Das *Chlorglycium* und die *salpetersaure Süfserde* leicht. — Das *Bromalumium*, das *Chloralumium* und die *salpetersaure Alaunerde* reichlich, die *chlorsaure Alaunerde* mäfsig. — Auch löst sich das *Chlorthorium* und reichlich das *Chlorzirkonium*.

Silicium. — Der absolute Weingeist absorbirt unter Wärmeentwicklung reichlich das *Fluorsiliciumgas*, bleibt flüssig (wie dieses LIEBIG u. WÖHLER, *Pogg.* 24, 172, bestätigen) und erhält den Geruch dieses Gases, und ein spec. Gew. von 1,02; hält der Weingeist Wasser, so wird er beim Erkalten gallertartig, und entwickelt einen ätherartigen Geruch. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 32). Der Weingeist absorbirt über sein halbes Gewicht Fluorsiliciumgas, und gesteht, wenn er anfängt gesättigt zu werden, zu einer durchsichtigen Gallerte von ätherischem Geruch. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 180). — Die mit absolutem Weingeist bereitete Verbindung kommt bei 80° ins Sieden, und geht unter allmäligem Steigen des Siedpunctes auf 150 bis 160° unverändert über. Sie verbrennt mit rother Flamme, weifsem Nebel und Absatz von Kieselerde. Sie wird durch Wasser und noch leichter durch wässriges Kali zersetzt, wobei sich blofs der Geruch nach Weingeist zeigt. KUHLMANN (*Ann. Pharm*, 33, 207).

Von in Weingeist löslichen Verbindungen des *Titans*, *Tantals* und *Scheels* ist nichts bekannt.

Molybdän. — Das *braune* und *blaue Molybdänoxyd* lösen sich sehr wenig, das *molybdänsaure Dreifachchlormolybdän* mehr.

Vanad. — Das *grüne Vanadoxyd* und die *Vanadsäure* lösen sich sehr wenig in Weingeist von 0,86 spec. Gew., nicht in absolutem. *Schwefelsaures Vanadoxyd* löst sich nicht in absolutem,

aber reichlich in Weingeist von 0,833 spec. Gew. *Dreifachchlorvanad* löst sich reichlicher, worauf Zersetzung eintritt. Das *Zweifachfluorvanad* löst sich in absol. Weingeist mit grünlicher Farbe. BERZELIUS.

Chrom. — Die krystallisirte *Chromsäure* löst sich in kaltem Weingeist [wohl wenn sie sogleich mit viel Weingeist übergossen wird (vgl. IV, 584)], und bewirkt erst beim Erhitzen die Zersetzung. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 31). — Auch das *Anderthalbchlorchrom* ist löslich.

Uran. — Der Weingeist löst das *schwefelsaure, salzsaure* und *salpetersaure Uranoxyd*.

Mangan. — Das *Chlormangan* und das *überchlorsaure* und das *salpetersaure Manganoxydul* lösen sich leicht. — Das Chlormangan löst sich reichlich in absolutem Weingeist und liefert nach der Sättigung in der Hitze eine Alkoholverbindung in Tafeln mit abgestumpften Kanten, 63,4 Th. (1 At.) Chlormangan auf 58 Th. (1¼ At.) Weingeist haltend. GRAHAM. — 1 Th. trocknes Chlormangan löst sich zwischen 11 und 37° in 2 Th. und bei 76° in 1,7 Th. absoluten Weingeist; 1 Th. krystallisirtes Chlormangan, 4 At. Wasser haltend, löst sich bei 10° in 1,75, bei 25° in 0,75, bei 44° in 0,69 und bei 84° in 0,97 Th. 75-procentigen Weingeist. Die aus der heifsen Lösung des Chlormangans in absolutem Weingeist anschiefsenden weifsen Nadeln halten auf 56,67 Proc. (1 At.) Chlormangan 43,33 Proc. (1 At.) Weingeist. Die heifs bereitete weingeistige Lösung des Chlormangans ist grün. BRANDES (*Pogg.* 22, 266). — Die Lösung brennt mit rother funkelnder Flamme. JOHN. — Aus 1 Maafs des mit Chlormangan gesättigten absoluten Weingeistes wird das Chlormangan durch 15 bis 20 M. Aether vollständig als Pulver gefällt. DÖBEREINER.

Arsen. — Die *arsenige Säure* löst sich bei Mittelwärme sehr sparsam in absolutem Weingeist. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 4, 236). Bei 30tägigem Hinstellen von 1 Th. gepulverter Säure mit 10 bis 40 Th. (absolutem?) Weingeist entsteht allmälig eine Lösung von 1 Th. Säure in 60 Th. Weingeist; beim Hinstellen von 1 Th. Säure mit 60 oder 150 Th. Weingeist entstehen Lösungen, welche auf 1 Th. Säure 124 oder 240 Th. Weingeist halten. N. FISCHER (*Kastn. Arch.* 11, 235). 1 Th. arsenige Säure löst sich in 80 Th. kochendem höchstrectificirten Weingeist. WENZEL. — Die *Arsensäure* löst sich reichlicher. — *Chlorarsen* und *Fluorarsen* sind mit Weingeist mischbar.

Antimon. — Das *Dreifachchlorantimon* löst sich in absolutem Weingeist.

Tellur. — Die krystallisirte *Tellursäure* löst sich nicht in absolutem, aber ein wenig in wässrigem Weingeist, um so reichlicher, je mehr das Wasser beträgt. Die Lösung wird durch Kochen nicht zersetzt. BERZELIUS. — Das *Zweifachiodtellur* löst sich in Weingeist, aber selbst in absolutem unter theilweiser Zersetzung. BERZELIUS.

Zink. — Der Weingeist löst das *Bromzink, Chlorzink, chlorsaure Zinkoxyd* und *salpetersaure Zinkoxyd*. — Das Chlorzink löst sich reichlich in heifsem absoluten Weingeist; die gelbliche Lösung, hinreichend abgedampft, wird beim Erkalten terpenthinartig zähe, und setzt kleine gelbliche weiche Krystalle ab, welche auf 67,4 Th. (1 At.) Chlorzink 11,9 (¼ At.) Weingeist halten, den sie

beim Erhitzen unter unvollkommenem Schmelzen entwickeln. Die über den Krystallen stehende Mutterlauge hält auf 20 Th. Chlorzink 7 Th. Weingeist. GRAHAM. — Das nicht völlig entwässerte Chlorzink löst sich in Weingeist von 36° Bm reichlich, unter starker Wärmeentwicklung, zu einer durchsichtigen dunkelbraunen Flüssigkeit. MASSON.

Kadmium. Der Weingeist löst leicht das *Iodkadmium, Bromkadmium, Chlorkadmium, überchlorsaure* und *salpetersaure Kadmiumoxyd.*

Zinn. — Die Lösung des *Zweifachiodzinns* in absolutem Weingeist gibt mit Wasser einen Niederschlag von gewässertem Zweifachiodzinn. DÖBEREINER (*Schw.* 26, 381 bis 382). — Das *Einfachchlorzinn* löst sich leicht in absolutem Weingeist, besonders in heifsem. Die klare Lösung wird beim Erkalten syrupartig, riecht nach einiger Zeit nach Essigvinester, und hält sich an der Luft längere Zeit unverändert. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 552). — Die Lösung des *Zweifachchlorzinns* in Weingeist lässt bei Wasserzusatz gewässertes Zweifachchlorzinn anschiefsen. DÖBEREINER. Die Mischung des Zweifachchlorzinns mit absolutem Weingeist erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, und beim Erkalten schiefsen farblose seidenglänzende Nadeln an, welche, in der lufthaltenden Glocke über Kalk vom überschüssigen Weingeist befreit, bei 75° schmelzen, gewürzhaft riechen, und bei Mittelwärme an der Luft nicht rauchen. Wasser scheidet aus der Verbindung den Weingeist sogleich ab. — Bei 2 At. Zweifachchlorzinn auf 1 Weingeist erhält man viele Krystalle und eine aus überschüssigem Zweifachchlorzinn bestehende Mutterlauge. — Die Lösung von 100 Th. (1 At.) Zweifachchlorzinn in 32,84 (ungefähr 0,9 At.) Weingeist wird beim Erkalten zu einer festen krystallischen, zwischen 70 und 75° schmelzenden Masse. — Die Lösung von 1 At. Zweifachchlorzinn in 1 At. absolutem Weingeist gesteht beim Erkalten zu einer teigartigen Masse; bei $1\frac{1}{4}$ At. Weingeist wird das Gemisch breiartig; und bei 2 At. Weingeist erhält man Krystalle und eine aus Weingeist bestehende Mutterlauge. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 106 u. 192). — Die aus dem Gemisch unter 0° erhaltenen, leicht in Weingeist löslichen, kleinen Säulen, kurze Zeit im Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat getrocknet (bei zu langem Verweilen im Vacuum zersetzen sie sich), halten 14,25 Proc. C, 3,76 H, 12,32 O, 36,78 Sn und 32,89 Proc. Chlor, sind also $= C^8H^{12}O^5Sn^2Cl^3 = 2C^4H^6O^2,Sn^2Cl^3O$, d. h. Verbindung von Weingeist mit einem Zweifachchlorzinn, worin $\frac{1}{4}$ des Chlors durch O vertreten ist. LEWY (*Compt. rend.* 21, 371; Ausz. *J. pr. Chem.* 37, 481). [Wenn sich die Analyse bestätigt, so ist wahrscheinlich zugleich Chlorvinafer und Wasser gebildet: $3C^4H^6O^2 + 2SnCl^2 = C^8H^{12}O^5Sn^2Cl^3 + C^4H^5Cl + HO$.

Von den unorganischen Verbindungen des *Bleis* scheint keine in Weingeist bedeutend löslich zu sein.

Eisen. — Der Weingeist löst das *Einfach-* und *Anderthalbchloreisen* (und auch wohl das *Iod-* und das *Brom-Eisen*) und das *dreifach schwefelsaure* und *salpetersaure Eisenoxyd.* — Das Einfachchloreisen bildet mit absolutem Weingeist eine krystallische Verbindung; eben so das Anderthalbchloreisen, welches den Weingeist sehr fest hält. GRAHAM. In einem Gemisch aus Weingeist und Aether löst sich das Einfachchloreisen nur sparsam. KERNER. —

Das Anderthalbchloreisen löst sich in absolutem Weingeist unter starker Wärmeentwicklung, und liefert beim Erkalten Krystalle, jedoch schwierig. Die Lösung zu gleichen Atomen wird beim Erkalten zu einer dicken, in der Wärme flüssiger werdenden Masse. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 106 u. 200). — Die gesättigte Lösung des Anderthalbchloreisens in absolutem Weingeist wird durch ein 15- bis 20-faches Volum Aether nicht gefällt; Wasser schlägt hierauf, doch nur schwierig eine Schicht von wässrigem Anderthalbchloreisen nieder. DÖBEREINER.

Kobalt. — Die Lösung des *Iodkobalts* in absolutem Weingeist ist dunkelgrün, die in wässrigem Weingeist hellroth. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 7, 254). — Auch die blaue Lösung des *Chlorkobalts* in absolutem Weingeist wird durch Wasserzusatz roth. 1 Maafs mit Chlorkobalt gesättigter absoluter Weingeist gibt mit 15 bis 20 M. Aether ein klares hellblaues Gemisch, welches beim Schütteln mit Wasser in 2 Schichten zerfällt, von welchen die obere ätherische farblos, die untere, wässriges Chlorkobalt haltende, roth ist. Aus mit Chlorkobalt und Chlormangan zugleich gesättigtem Weingeist fällt überschüssiger Aether blofs letzteres, so dass sich hierdurch bei gehöriger Vorsicht eine Scheidung des Kobalts vom Mangan bewirken lässt. DÖBEREINER. — Das *salpetersaure Kobaltoxydul* löst sich in gleichviel kaltem höchstrectificirten Weingeist. WENZEL.

Nickel. — Das *Iodnickel* löst sich langsam in absolutem, leichter, mit blassgrüner Farbe, in wässrigem Weingeist. ERDMANN. — Der Weingeist löst das *Bromnickel* und *Chlornickel;* er löst nicht im absoluten (IV, 567), aber im wässrigen Zustande das *salpetersaure Nickeloxydul.*

Kupfer. — Der Weingeist löst reichlich das *Einfachchlorkupfer,* das *überchlorsaure Kupferoxyd, salpetersaure Kupferoxyd,* und mäfsig den *Einfachchlorkupfer-Salmiak* und das *Einfachchlorkupferkalium.*

Quecksilber. — 1 Th. *Einfachiodquecksilber* löst sich in 36 Th. Weingeist, SALADIN (*J. Chim. méd.* 7, 530); die farblose Lösung in Weingeist von 36° Bm wird durch Wasser gefällt, N. E. HENRY (*J. Pharm.* 8, 105). — Das *Einfachbromquecksilber* löst sich sehr reichlich. BALARD. — Das *Einfachchlorquecksilber* löst sich in $2^1/_2$ Th. kaltem Weingeist, RICHTER; in 3 Th., KARLS; in 2 Th. Weingeist von 0,816 spec. Gew. bei 15,6° zu einer Flüssigkeit von 1,08 spec. Gew., und die warm gesättigte Lösung setzt beim Erkalten Nadeln ab, J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 359). 1 Th. Aetzsublimat löst sich bei 10° in 2,57 Th. Weingeist von 39° Cartier, in 2,9 von 38°, in 3,6 von 35°, in 4,2 von 30°, in 9,3 von 22° und in 14,6 Th. Weingeist von 15° Cartier. N. E. HENRY (*Bull. Pharm.* 3, 194). Aus der gesättigten Lösung in absolutem Weingeist fällt $^1/_4$ Maafs Wasser den gröfseren Theil des Aetzsublimats. DÖBEREINER.

Silber. — Der Weingeist löst sparsam das *chlorsaure,* reichlicher das *überchlorsaure* und *salpetersaure Silberoxyd.*

Gold. — Der Weingeist löst das *Dreifachchlorgold* und reducirt es allmälig, schneller im Licht und in der Wärme. Er löst leicht das *Dreifachbromgoldkalium* und das *Dreifachchlorgoldkalium.*

Platin. — Der Weingeist löst leicht das *schwefelsaure Platinoxyd*, das *Zweifachiodplatin*, das *Zweifachchlorplatin*, *das Zweifachiodplatinnatrium*, das *Zweifachbromplatinnatrium* und das *Zweifachchlorplatinnatrium*, und nur sehr wenig das *Zweifachchlorplatinammonium* und *Zweifachchlorplatinkalium*. — Bei 15 bis 20° löst sich 1 Th. Zweifach-Chlorplatinammonium in 26535 Th. 97,5-procentigem, in 1406 Th. 76-procentigem und in 665 Th. 55-procentigem Weingeist; wenn aber etwas freie Salzsäure zugegen ist, in 672 Th. 76-procentigem. 1 Th. Zweifach-Chlorplatinkalium löst sich in 12083 Th. 97,5-procentigem, in 3775 Th. 76-procentigem und in 1053 Th. 55-procentigem Weingeist; und wenn etwas freie Salzsäure zugegen ist, in 1835 Th. 76-procentigem. Fresenius (*Ann. Pharm.* 59, 117).

Palladium. — Der Weingeist löst das *Einfachchlorpallad*, das *Einfachchlorpalladkalium*, das *Einfachchlorpalladnatrium*, das *Einfachchlorpalladbaryum*; das *Einfachchlorpalladcalcium*, das *Einfachchlorpalladmagnium* und das *Einfachchlorpalladmangan*.

Rhodium. — Der Weingeist löst das *Anderthalb-Chlorrhodium* und das *Anderthalb-Chlorrhodiumammonium*.

Iridium. — Der Weingeist löst leicht das *Zweifachchloririd*, das *Einfach*- und das *Anderthalb-Chloriridnatrium*, und, im gewässerten Zustande, das *Einfachchloriridammonium*.

Osmium. — Aus der farblosen Lösung der *Osmiumsäure* in Weingeist wird das Osmium allmälig reducirt. Aufserdem löst der Weingeist das *Anderthalb-Chlorosmiumammonium* und das *Einfach-Chlorosmiumkalium*.

Der Weingeist absorbirt reichlich das *Holzäthergas*, das *Bromformafergas* und das *Chlorformafergas*. Er mischt sich nach allen Verhältnissen mit *Holzgeist*, *Ameisensäure*, *Schwefelformafer*, *Zweifachschwefelmethyl*, *Schwefelkohlenstoff-Schwefelformafer*, *Methylal* und *Chloroform*; er löst das *Sulfoform*, das *Iodoform* (in 80 Th. kaltem, in 25 Th. auf 35° erhitztem Weingeist von 33° Bm, Serullas), den *Bromformafer*, den *Einfachbromkohlenstoff*, das *Chlormethylas*, das *Keformert*, die Salze der *trichlormethylschwefligen Säure* und den *Harnstoff*.

Der absolute Weingeist absorbirt 23 Maafs *Cyangas*. Gay-Lussac. Er mischt sich nach jedem Verhältnisse mit der wasserfreien *Blausäure*. Bei $^1/_{25}$ Blausäure riecht das Gemisch erstickend, und schmeckt stark nach Blausäure. In der Verbindung mit Weingeist widersteht die Blausäure selbst bei mehrjährigem Aufbewahren der freiwilligen Zersetzung. Proust (*A. Gehl.* 3, 583), Ittner, Pleischl. — Der Weingeist löst das *Cyanammonium*, *Cyankalium*, *Cyannatrium* und *Cyanbaryum*, die *Eisenblausäure*, das *Cyanquecksilber*, *Cyanquecksilber-Chlorammonium*, *-Iodkalium*, *-Chlorkalium*, *-Chlornatrium*, *-Brombaryum*, *-Chlorbaryum* und *Bromstrontium*; das *Cyanquecksilber-salpetersaure Silberoxyd*, das *Dreifachcyangold*, das *Dreifachcyangoldammonium*, *das Einfachcyangoldkalium* (sparsam), und die *Platinblausäure*.

Er löst die *Cyansäure* und wenig das *cyansaure Kali*. Er löst leicht die *Schwefelblausäure*, das *Schwefelcyan-Ammonium*, *-Ka-*

lium, *-Natrium*, *-Baryum*, *-Strontium*, *-Calcium*, *-Magnium*, *-Mangan*, *-Zink*, *-Eisen*, *-Kobalt* und *-Quecksilberkalium*. — Er löst das *hydrothionschwefelblausaure Ammoniak*, *das Hydrothionschwefelcyan-Kalium* und *-Calcium*; das *Hydranzothin*, die *Ueberschwefelblausäure*, die *Hydrothiocyansäure*, das *Anderthalb-* und das *Zweifach-Hydrothioncyan*, das *Schwefelcyan-Schwefelformafer*, das *Selencyankalium*, das *Iodcyan* und das *Bromcyan*. Er absorbirt 100 Maafs Chlorcyangas.

Er löst leicht die *Maleinsäure* und in der Hitze den *Halbchlorkohlenstoff*.

1 Maafs absoluter Weingeist absorbirt 2 M. *Vinegas*, und entwickelt beim Vermischen mit der 9fachen Wassermenge wieder die Hälfte des Gases. FARADAY.

Der Weingeist mischt sich nach jedem Verhältnisse mit *Aether* und bildet damit den *Aetherweingeist*; und zwar bei 1 Th. Aether auf ungefähr 3 Th. Weingeist den *Liquor anodynus mineralis Hoffmanni* oder die *Hoffmann'schen Tropfen*.

Spec. Gew. eines Gemisches aus Aether und Weingeist von 0,83 spec. Gew. nach DALTON:

Aetherprocente	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Spec. Gewicht	0,730	0,744	0,756	0,768	0,780	0,792	0,804	0,816	0,828

Ein Gemisch aus 4 Th. Aether und 3 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gew. siedet bei 47 bis 50°. DALTON. Wasser scheidet aus diesen Gemischen einen Theil des Aethers aus, bildet jedoch bei vorwiegendem Weingeist ein homogenes Gemisch. Schüttelt man Aether mit Wasser und Weingeist zusammen, so bilden sich in der Ruhe 2 Schichten, welche beide alle 3 Flüssigkeiten halten, jedoch so, dass die obere den meisten Aether, die untere das meiste Wasser hält. Bei weiterem Weingeistzusatz steigt das spec. Gew. der oberen Schicht auf 0,82, während das der unteren (welche jetzt 5 Th. Wasser auf 1 Th. Weingeist und 1 Th. Aether hält) auf 0,92 herunter geht; bei noch mehr Weingeist nimmt die obere Schicht immer mehr ab, und verschwindet endlich völlig. DALTON (*Schw.* 28, 365). Mit essigsaurem Kali gesättigtes Wasser scheidet den Aether vollständiger aus seiner Verbindung mit Weingeist, als reines Wasser.

Hinsichtlich der noch zu betrachtenden organischen Verbindungen in ihrem Verhältnisse zum Weingeist gilt im Allgemeinen Folgendes:

Der Weingeist löst alle Hydrocarbone, also die Stammkerne und deren etwaige Verbindungen mit Wasserstoff. — Von Verbindungen, welche zugleich Sauerstoff enthalten, löst er vorzugsweise diejenigen, in welchen die Atomzahl sämmtlicher Elemente geringer und die des Sauerstoffs weniger vorwaltend ist, daher mehr die Aldide (wohin auch mehrere flüchtige Oele, Campherarten und Harze zu rechnen sein möchten) und Säuren von kleinerem Atomgewicht oder geringerem Sauerstoffgehalt, als Säuren von grofsem Atomgewicht oder grofsem Sauerstoffgehalt. Für sich wenig oder nicht in Weingeist lösliche Säuren liefern auch Salze von demselben Verhalten. Sauerstoffarme Säuren und deren Salze sind oft leichter in Weingeist als in Wasser löslich. — Verbindungen, in welchen Wasserstoff durch Iod, Brom oder Chlor vertreten ist, scheinen dadurch an ihrer

Löslichkeit in Weingeist nicht zu verlieren, und es zeigen sich auch alle Chlorkohlenstoffe in Weingeist löslich. — Auch alle Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, namentlich die sauerstofffreien Alkaloide, sind in Weingeist löslich; halten aber diese Verbindungen zugleich Sauerstoff, so gilt das oben vom Einflusse des Sauerstoffs Erwähnte.

Aldehyd. C^4H^4,O^2.

LIEBIG. *Ann. Pharm.* 14, 133; auch *Pogg.* 36, 276.

Die Verbindung heifst Aldehyd, weil sie als dehydrogenirter Weingeist, *Al*cohol *dehyd*rogenatum, zu betrachten ist. Da dieses Wort aus den Anfangssylben anderer Wörter zusammengesetzt ist, so möchte es als *Neutrum*, nicht als *Masculinum*, zu nehmen sein. *Aldehyde.* [*Nevine.*]

DÖBEREINER fand (IV, 556 u. 585), dass bei der langsamen Verbrennung des Weingeists am Platin, so wie bei seiner Oxydation durch ein Gemisch von Schwefelsäure mit Braunstein oder Chromsäure eigenthümliche Producte erhalten werden, welche Er als *leichten* und *schweren Sauerstoffäther* bezeichnete, aber nur unbestimmt und zum Theil verwirrend charakterisirte, da es Ihm nicht gelang, diese Verbindungen rein zu erhalten (*Schw.* 32, 269; 34, 124; 38, 327; 64, 466). Später zeigte es sich, dass unter dem Namen des schweren Sauerstoffäthers 2 verschiedene Verbindungen begriffen worden waren; den schweren Sauerstoffäther im Destillat von Weingeist mit Braunstein und Schwefelsäure erkannten nämlich GAY-LUSSAC und LIEBIG als Weinöl; aber der schwere Sauerstoffäther in der beim langsamen Verbrennen des Weingeists an Platinmohr erhaltenen Flüssigkeit wurde von DÖBEREINER als eigenthümlich erkannt, und von LIEBIG 1833 als Acetal genauer untersucht, dann 1847 von STAS einer nochmaligen Prüfung unterworfen. — Wenn es DÖBEREINER auch nicht gelang, seinen leichten Sauerstoffäther (Aldehyd) rein darzustellen (s. Darstellung 1), so sprach Er doch schon die Vermuthung aus, er sei Weingeist — 2 H, that an demselben die Eigenschaft dar, sich an der Luft zu säuern, durch Vitriolöl verkohlt und durch Erwärmen mit Kali in ein Harz verwandelt zu werden, und entdeckte die krystallische Verbindung desselben mit Ammoniak, durch deren Uebersendung an LIEBIG Diesem der Weg gebahnt wurde, die Darstellung dieses Körpers, welchen Er Aldehyd nannte, im reinen Zustande aufzufinden, seine Verhältnisse genauer zu untersuchen, und seine Zusammensetzung zu ermitteln. Sonach möchte DÖBEREINER immerhin die Ehre der Entdeckung gebühren und LIEBIG die der vollen Bestätigung derselben, so wie der genauen Untersuchung dieses interessanten Körpers. vgl. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 22, 273).

Bildung. 1. Bei vielen Zersetzungen des Weingeists, besonders durch oxydirende Mittel und durch Chlor. So beim langsamen und unvollständigen Verbrennen des Weingeists an der Luft (IV, 556 bis 559); bei der Zersetzung durch Chlor (IV, 559), durch Salpetersäure (IV, 564), durch Chromsäure (IV, 584), durch Schwefelsäure mit Braunstein (IV, 585) oder mit Uranoxyd (IV, 586). — 2. Bei der Zersetzung des Aethers durch Glühhitze und bei seiner langsamen Verbrennung (IV, 531 u. 533). — 3. Bei der Zersetzung des Essigvinesters, und wohl auch anderer Vinester durch Chromsäure mit Schwefelsäure. — 4. Beim Durchleiten von Hanföl durch einen schwach glühenden Flintenlauf erhält man ein der Lampensäure ähnliches Product nebst viel Aldehyd. HESS (*Pogg.* 38, 380). — 5. Der durch trockne Destillation des Holzes erhaltene Holzessig enthält neben Holzgeist u. s. w. noch ein viel flüchtigeres Product, SCANLAN, welches Aldehyd ist. KANE (*Ann. Pharm.* 19, 288).

Darstellung. 1. DÖBEREINER (*Schw.* 64, 466; *Pogg.* 24, 603) erhielt das Aldehyd (seinen leichten Sauerstoffäther) im noch unreinen Zustande auf folgende Weise: Man setzt 70-procentigen Weingeist im Essiglämpchen (IV, 556) dem Einflusse der Luft und des Platinmohrs so lange aus, bis er anfängt, aus Kreide Kohlensäure auszutreiben, entsäuert ihn durch kohlensaures Natron oder Kreide, destillirt, sättigt das Destillat mit Chlorcalcium und destillirt [theilweise?] die ätherartige Schicht, welche sich über die Chlorcalciumlösung erhebt.

Der so erhaltene leichte Sauerstoffäther ist eine wasserhaltende, sehr bewegliche Flüssigkeit, von 0,842 spec. Gewicht, bei 75° siedend, neutral, stark, und dem *Spiritus Nitri dulcis* ähnlich riechend. Er scheint $C^4H^4O^2$ zu sein, und seine Bildung scheint der der Essigsäure vorauszugehen, in welche er auch in Berührung mit Luft und Platinmohr, so wie auch in seiner wässrigen Lösung durch den bloſsen Zutritt der Luft übergeht. Er verbrennt mit weiſser Flamme. Er wird schnell durch Vitriolöl, langsamer durch weingeistiges Kali in ein gelbes Harz verwandelt, welches sich in Aether und Weingeist, nicht in Kali löst. Er mischt sich mit Weingeist nach allen Verhältnissen, braucht aber gegen 5 Maaſs Wasser zur Lösung. — Später entdeckte DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 138), dass obige, sich über die Chlorcalciumlösung erhebende Schicht (welche ein Gemisch von Acetal und Aldehyd ist) beim Durchleiten von Ammoniakgas die Verbindung des leichten Sauerstoffäthers (Aldehyds) mit Ammoniak in Krystallen absetzt.

2. Man leitet den Dampf des absoluten Aethers durch eine mit Glasstücken gefüllte rothglühende Glasröhre, dann in eine halb mit absolutem Aether gefüllte, kalt gehaltene Flasche, in welche man von Zeit zu Zeit Ammoniakgas leitet, welches zuvor in einer mit Kalk oder Kalihydrat gefüllten Röhre von allem Wasser befreit wurde. So scheidet sich das Aldehyd in Verbindung mit dem Ammoniak aus dem ätherischen Gemisch in Krystallen aus, welche zwischen Papier ausgepresst und an der Luft getrocknet werden, und bei 24stündiger Fortsetzung der Arbeit gegen 30 Gramm betragen. LIEBIG.

3. Man destillirt bei sehr gut abgekühlter Vorlage 2 Th. 80-procentigen Weingeist mit 3 Th. Braunstein, 3 Th. Vitriolöl und 2 Th. Wasser. Man erwärmt nur gelinde bis zum schwachen Schäumen, und unterbricht die Destillation, sobald das Uebergehende Lackmus zu röthen anfängt, was erfolgt, wenn das Destillat 3 Th. beträgt. Man zieht das aus Aldehyd, Weingeist u. s. w. bestehende Destillat (immer unter starker Erkältung der Vorlage) über gleichviel Chlorcalcium ab, bis das Destillat $1^1/_2$ Th. beträgt, rectificirt dieses wieder über gleichviel Chlorcalcium, bis man $^3/_4$ Th. Destillat gewonnen hat, welches wasserfrei ist, aber neben Aldehyd noch Weingeist nebst Vinesterarten enthält, mischt 1 Maaſs Destillat mit 2 Maaſs Aether, umgibt das Gemisch mit kaltem Wasser und leitet trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung hinzu, welches unter Wärmeentwicklung rasch absorbirt wird, und das Aldehyd in Krystallen von Aldehydammoniak ausscheidet. Diese werden 3 mal mit absolutem Aether gewaschen, und wie oben getrocknet. LIEBIG.

4. Man sättigt ein Gemisch von 1 Th. 80-procentigem Weingeist und 2 Th. Wasser unter beständiger Abkühlung mit Chlorgas, und destillirt von der Flüssigkeit, nachdem sie den Chlorgeruch verloren hat, $^1/_{20}$ ab. Was später kommt, ist Weingeist, welchen man in einer besondern Vorlage sammeln, und wieder wie oben mit Chlor behandeln kann. —

Das erste Destillat wird wieder durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium so weit vom Wasser befreit, dass es sich, wie oben, mit Ammoniakgas sättigen lässt, und liefert sehr viele Krystalle. LIEBIG.

5. Man destillirt 3 Th. 80-procentigen Weingeist mit 2 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. und rectificirt das Product im Wasserbade. Das Rectificat, vorzüglich aus Salpetrigvinester und Aldehyd bestehend, trennt sich bei der Sättigung mit Ammoniakgas in 2 Schichten, von welchen die obere Salpetrigvinester ist, und die untere concentrirtes wässriges Aldehydammoniak. LIEBIG.

6. Man bringt in eine geräumige tubulirte Retorte 1 Th. Weingeist von 0,842 spec. Gew. und 1 Th. zweifach chromsaures Kali, und lässt durch den Tubulus $1^1/_3$ Th. Vitriolöl tropfenweise hinzufliefsen. Zuletzt wird die durch die entwickelte Wärme eingeleitete Destillation durch Erwärmung von aufsen befördert. In der stark erkälteten tubulirten Vorlage, aus welcher viel kohlensaures Gas entweicht, verdichtet sich Aldehyd, nur mit wenig Essigsäure und andern Stoffen verunreinigt, so dass man das Destillat sogleich mit gleichviel Aether mischen und das Ammoniakgas durchleiten kann. W. u. R. ROGERS (*J. pr. Chem.* 40, 248).

Um aus dem nach einer dieser Weisen erhaltenen Aldehydammoniak das reine Aldehyd zu erhalten, destillirt man die Lösung von 2 Th. Aldehydammoniak in 2 Th. Wasser mit einem Gemisch von 3 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser bei steigender Hitze in einem schwach erwärmten Wasserbade, und unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade zu sieden beginnt. Die Abkühlung muss möglichst gut sein. Man rectificirt das übergegangene wasserhaltende Aldehyd in einem trocknen Destillirapparat über ein gleiches Volum von Chlorcalcium in groben Stücken, welches unter Aufnahme des Wassers die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, daher gleich von Anfang an gute Abkühlung nöthig ist. Das so mit Hülfe des Wasserbades erhaltene Destillat wird noch einmal mit gepulvertem Chlorcalcium bei einer zuletzt nur bis auf 30° steigenden Hitze auf einem lauen Wasserbade destillirt. LIEBIG.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig, von 0,790 spec. Gewicht. Siedet bei 21,8°. Dampfdichte 1,532. Röthet nicht Lackmus, auch nicht nach der Lösung in Wasser oder Weingeist. Riecht eigenthümlich ätherartig, erstickend; beim Einathmen von viel Dampf verliert man durch eine Art von Brustkrampf auf einige Augenblicke die Fähigkeit, Luft zu schöpfen. LIEBIG.

			LIEBIG		Maafs	Dichte
4 C	24	54,55	54,71	C-Dampf	4	1,6640
4 H	4	9,09	8,99	H-Gas	4	0,2772
2 O	16	36,36	36,30	O-Gas	1	1,1093
$C^4H^4O^2$	44	100,00	100,00	Aldehyd-Dampf	2	3,0505
					1	1,5252

Die Radicaltheorie nimmt ein hypothetisches Radical *Acetyl* oder *Aldehyden* = C^4H^3 an, welches mit 1 At. Sauerstoff zu dem hypothetischen *Acetyloxyd* oder hypothetisch trocknen Aldehyd = C^4H^3,O verbunden sei, und dieses bilde dann mit 1 At. basischem Wasser das für sich möglichst getrocknete Aldehyd oder das *Acetyloxyd-Hydrat* = HO,C^4H^3,O.

Zersetzungen. 1. Das Aldehyd für sich in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, verwandelt sich oft in eine fixere Flüssigkeit, oder in zweierlei Krystalle, die als isomere Modificationen des Aldehyds zu betrachten sind. LIEBIG, FEHLING. — 2. Das Aldehyd ist leicht *entzündlich*, und verbrennt mit blasser Flamme. LIEBIG. — 3. In lufthaltigen Gefäfsen verwandelt es sich unter Absorption von *Sauerstoff* in die stärkste Essigsäure. $C^4H^4O^2 + 2O = C^4H^4O^4$. Ein Tropfen Aldehyd, in eine mit feuchter Luft gefüllte Flasche gegossen, erzeugt sogleich den durchdringenden Geruch der Essigsäure. Gegenwart von Platinmohr beschleunigt sehr die Essigsäurebildung. LIEBIG.

4. *Chlor* oder *Brom* bildet mit dem Aldehyd unter starker Wärmeentwicklung Salzsäure oder Hydrobrom, und wahrscheinlich zugleich Bromal oder Chloral. LIEBIG. — 5. Verdünnte *Salpetersäure* verwandelt beim Erwärmen, unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, das Aldehyd in Essigsäure. LIEBIG. — 6. *Vitriolöl* bräunt das Aldehyd sogleich und verdickt es dann unter schwarzer Färbung. LIEBIG. Aehnlich wirkt die trockne Phosphorsäure. GM.

7. *Silberoxyd*, mit wässrigem Aldehyd erst schwach, dann langsam bis zum Kochen erhitzt, wird theilweise zu Metall reducirt, welches das Glas mit einem Silberspiegel bekleidet, ein Beweis, dass keine Gasentwicklung hierbei statt findet; die Flüssigkeit hält ein Silbersalz gelöst, welches aber bei ihrem Abdampfen unter Reduction des Silbers zerstört wird. Wird sie kalt mit Barytwasser übersättigt, dann zum Kochen erhitzt, so wird das gefällte Silberoxyd reducirt, während essigsaurer Baryt gelöst bleibt. LIEBIG. — Aus diesen Versuchen schliefst LIEBIG auf das Dasein einer zwischen dem Aldehyd und der Essigsäure in der Mitte stehenden *Aldehydsäure*, $C^4H^4O^3$ (oder im hypothetisch trocknen Zustande $C^4H^3O^2$), die durch Erwärmen von Silberoxyd mit wässrigem Aldehyd erhaltene Flüssigkeit halte aldehydsaures Silberoxyd gelöst; beim Abdampfen zerfalle dieses in Silber und Essigsäure; bei der Fällung des Silberoxyds durch Barytwasser entstehe aldehydsaurer Baryt, der dann beim Kochen unter Reduction des gefällten Silberoxyds zu essigsaurem Baryt werde. LIEBIG vermuthet die Gegenwart dieser Aldehydsäure auch in der Lampensäure (IV, 535) und in dem mit Weingeist, Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Destillat. [Da das Wasser in der Wärme noch etwas Aldehyd zurückhalten kann, und da die Reduction des Silbers durch das Aldehyd nur langsam vor sich geht, so lässt sich auch vermuthen, es bilde sich beim Erhitzen des wässrigen Aldehyds mit Silberoxyd gleich von Anfang an essigsaures Silberoxyd, aus welchem dann bei weiterem Erhitzen mit oder ohne Baryt durch das noch übrige Aldehyd das Silber reducirt werde. Jedenfalls ist vom Standpuncte der Kerntheorie aus eine Säure mit 3 Sauerstoffatomen sehr unwahrscheinlich. — Auch beim Erwärmen des wässrigen Aldehyds mit salpetersaurer Silberlösung und einigen Tropfen Ammoniak erfolgt Uebersilberung des Glases. LIEBIG. Dieses ist das beste Mittel, kleine Mengen von Aldehyd in andern Flüssigkeiten, wie in dem Salpetrigvinester und in der schweren Salznaphtha nachzuweisen. LIEBIG. — Auch das in Wasser gelöste Aldehydammoniak reducirt beim Erwärmen das Silberoxyd und das salpetersaure Silberoxyd. LIEBIG. Letztere Reduction erfolgt schon bei 0° in 2 bis 3 Minuten; die Lösung von 1 Th. Silbersalpeter in 1000 Th. Wasser gibt beim Erwärmen einen glänzenden Metallspiegel; bei 2000 Th. Wasser setzt sich nur stellenweise ein Spiegel ab, während sich die Flüssigkeit purpurgrün [? violett, von fein vertheiltem Silber (III, 594)] färbt; bei 10000 Th. Wasser erhält man keinen Spiegel mehr, aber die Flüssigkeit färbt sich bei 3 Minuten langer Erwärmung dunkelroth-

grün; selbst bei einer Lösung in 40000 Th. Wasser, in welcher Kochsalz nur ein schwaches Opalisiren hervorbringt, zeigt sich noch eine deutliche Färbung. W. u. R. ROGERS (*J. pr. Chem.* 40, 240).

8. Durch Erwärmen mit weingeistigem *Kali* wird das Aldehyd in ein gelbes Harz verwandelt. DÖBEREINER. Auch beim Erwärmen des wässrigen Aldehyds mit Kali entsteht, selbst bei abgehaltener Luft, gelbliche Trübung, worauf sich das *Aldehydharz* als rothbraune fadenziehende Substanz nach oben ausscheidet. Die alkalische Flüssigkeit hält eine geringe Menge einer organischen Säure, deren Kalisalz beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung braun wird, und welches die Quecksilber- und Silber-Salze beim Erwärmen ohne Aufbrausen reducirt. LIEBIG. — 9. Leitet man den Dampf des Aldehyds durch eine mit *Kalk-Kalihydrat* gefüllte erhitzte Röhre, so bräunt sich das Gemenge auf einmal, entfärbt sich dann unter Entwicklung von viel Wasserstoffgas, und hält jetzt essigsaures Alkali ohne alles ameisensaure. $C^4H^4O^2 + HO,KO = C^4H^3KO^4 + 2H$. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 151; auch *Ann. Pharm.* 35, 161; auch *J. pr. Chem.* 21, 273). — 10. *Kalium* veranlasst in, selbst erkältetem, Aldehyd ohne merkliche Wärmeentwicklung so stürmisches Kochen, dass letzteres schnell verfliegt. Aldehyddampf über Kalium geleitet, entwickelt sogleich Wasserstoffgas. LÖWIG (*Pogg.* 43, 623). Das wasserfreie Aldehyd bildet mit Kalium oder Natrium Verbindungen von hypothetisch trocknem Aldehyd mit Alkali. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 25, 17). $C^4H^4O^2 + K = C^4H^3KO^2 + H$ oder $= KO,C^4H^3O + H$.

11. Der Dampf der aus erhitzter Cyanursäure entwickelten *Cyansäure* wird bei 0° von wasserfreiem Aldehyd ruhig aufgenommen; aber schon bei gewöhnlicher Temperatur erhitzt sich das Gemisch, entwickelt fortwährend kohlensaures Gas, schäumt zuletzt auf, und gesteht zu einer dem gebrannten Borax ähnlichen Masse, welche aus *Trigensäure*, $C^8N^3H^7O^4$, besteht, welcher kleine Mengen von Cyamelid, Aldehydammoniak und vielleicht noch von andern Producten beigemengt sind. $C^4H^4O^2 + 3C^2NHO^2 = C^8N^3H^7O^4 + 2CO^2$. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 59, 296).

12. Mit *Ammoniak* und *Hydrothion* zersetzt sich das Aldehyd in *Thialdin* und Wasser. $3C^4H^4O^2 + NH^3 + 4HS = C^{12}NH^{13}S^4 + 6HO$. Auf ähnliche Weise erzeugt *Hydroselen* das *Selenaldin*. s. diese. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 66, 1).

Verbindungen. Das Aldehyd mischt sich mit *Wasser* unter Wärmeentwicklung nach jedem Verhältnisse. Das Gemisch von 1 Th. Aldehyd und 3 Th. Wasser siedet erst bei 37°. Chlorcalcium scheidet das Aldehyd aus dem Wasser als eine klare aufschwimmende Schicht ab. LIEBIG.

Das Aldehyd löst *Phosphor* und *Schwefel*, und mit brauner Farbe, ohne Zersetzung, *Iod*. LIEBIG.

Aldehyd-Ammoniak. $NH^3,C^4H^4O^2$. — Ammoniakgas in reines Aldehyd geleitet, verbindet sich damit unter Wärmeentwicklung zu einer weifsen Krystallmasse. War das Aldehyd vorher mit Aether gemischt, so erhält man deutliche Krystalle; die schönsten erhält man, wenn man die concentrirte Lösung des Aldehydammoniaks in

Weingeist mit Aether versetzt. LIEBIG. — Spitze Rhomboeder mit Endkanten von ungefähr 85°, welche oft durch Flächen eines andern Rhomboeders abgestumpft sind. G. ROSE. Wasserhell, glänzend, stark das Licht brechend, von der Härte des gemeinen Zuckers und zu Pulver zerreiblich. Schmilzt bei 70 bis 80°, und destillirt bei 100° unverändert. Röthet in Dampfgestalt und in wässriger Lösung Curcuma. Riecht ammoniakalisch und terpenthinartig. LIEBIG.

			LIEBIG
4 C	24	39,34	39,78
N	14	22,95	23,00
7 H	7	11,48	11,45
2 O	16	26,23	25,77
$NH^3,C^4H^4O^2$	61	100,00	100,00

Das Aldehydammoniak ist leicht entzündlich. Es wird an der Luft, besonders bei Einwirkung des Lichts, gelb [, braun und schmierig], und erhält den Geruch nach gebrannten Thierstoffen. Durch Destillation lässt es sich wieder farblos erhalten, wobei es einen braunen, in Wasser löslichen Rückstand lässt, der essigsaures Ammoniak und ein anderes Ammoniaksalz enthält. Auch schwächere Säuren, wie Essigsäure, machen aus der Verbindung das Aldehyd frei. Vitriolöl und Kali wirken darauf, wie auf das Aldehyd. Seine wässrige Lösung, mit Silberoxyd digerirt, reducirt den einen Theil, und löst den andern zu einem mit Ammoniak gemischten aldehydsauren [oder essigsauren?] Salze, aus welchem Barytwasser das Silberoxyd fällt, das dann beim Erwärmen reducirt wird, während sich in der Flüssigkeit essigsaurer Baryt findet. — Das Aldehydammoniak löst sich höchst leicht in Wasser, weniger in Weingeist, und sehr wenig in Aether. LIEBIG.

Silberverbindung. Die concentrirten wässrigen Lösungen von Aldehydammoniak und salpetersaurem Silberoxyd geben beim Mischen einen weifsen sehr feinkörnigen Niederschlag, der durch Waschen mit Weingeist zu reinigen ist. Derselbe hält Salpetersäure, Ammoniak, Silberoxyd und Aldehyd, und zwar 41,78 Proc. (1 At.) Silber, 19,04 Proc. (8 At.) C und 4,21 Proc. (11 At.) H. — Er löst sich schwer in Weingeist, leicht in Wasser. Wird die wässrige Lösung zum Kochen erhitzt, so wird unter Freiwerden von Aldehyd die Hälfte des Silbers reducirt, und die übrige, nicht sauer reagirende, Flüssigkeit hält salpetersaures Ammoniak und aldehydsaures Silberoxyd, entwickelt daher mit Kalk Ammoniak, und mit Vitriolöl in der Hitze salpetrige Dämpfe. LIEBIG.

Das Aldehyd mischt sich mit *Weingeist* und mit *Aether* unter Wärmeentwicklung nach jedem Verhältnisse. LIEBIG.

Drei mit dem Aldehyd isomere Verbindungen.

LIEBIG (*Ann. Pharm.* 14, 141; *Chemische Briefe* 154) entdeckte die tropfbare und die starre unschmelzbare isomere Verbindung, FEHLING (*Ann. Pharm.* 27, 319) die schmelzbare.

A. *Tropfbare.* — Reines Aldehyd, in eine Röhre eingeschmolzen, verwandelt sich in einigen Tagen bis Wochen in eine Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, ungefähr 81° Siedpunct,

sich nicht mehr mit Kali verharzend, sich an der Luft nicht mehr zu Essigsäure oxydirend, und nicht mehr mit Wasser mischbar, sondern über ihm schwimmend. LIEBIG (*Chem. Br.*).

B. *Starre schmelzbare. Elaldehyd.* Aus wasserfreiem Aldehyd, mit Chlorcalciumstücken gut verschlossen 2 Wintermonate hindurch hingestellt, schossen lange durchsichtige Säulen an, welche aber nach 2 Wochen wieder verschwanden, ohne dass sich noch eine Spur davon in der Flüssigkeit hätte nachweisen lassen. — Diese Krystalle schmelzen bei + 2°, erstarren bei 0° und kochen bei 94°, einen Dampf von 4,5157 Dichte bildend. Sie riechen im geschmolzenen Zustande angenehmer ätherisch, und nicht so erstickend, wie das Aldehyd; ihr Geschmack ist etwas brennend. — Sie verbrennen mit blauer Flamme; ihr Dampf, durch eine glühende Röhre geleitet, liefert ein brennbares Gasgemenge, und wenig, brenzlich riechende, Flüssigkeit. Vitriolöl schwärzt die Krystalle in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich. Die Krystalle können mit Kalilauge längere Zeit ohne alle Färbung erhitzt werden, und schiefsen beim Erkalten wieder auf der Oberfläche an. Beim Erhitzen mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd fällen sie das Silber als schwarzes Pulver, nicht als Spiegel. Sie absorbiren, in Aether gelöst, nicht das Ammoniakgas und bleiben unverändert. FEHLING.

C. *Starre unschmelzbare. Metaldehyd.* Wasserfreies Aldehyd, in einer zugeschmolzenen Röhre oder gut verschlossenen Flasche längere Zeit aufbewahrt, setzt häufig wasserhelle 4seitige Säulen ab, die ganze Flüssigkeit als ein Netzwerk durchziehend. Die Krystalle schmelzen noch nicht bei 100°, und sublimiren sich bei stärkerem Erhitzen unzersetzt in wasserhellen, glänzenden, ziemlich harten, leicht zu pulvernden, geruchlosen, brennbaren, kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslichen Nadeln. LIEBIG. — Dieselben Krystalle erhielt auch einmal FEHLING, jedoch mit einer gröfseren Menge der Krystalle B gemengt, als Er reines Aldehyd einige Wochen lang der Winterkälte aussetzte. Sie sind hart und leicht zu pulvern; sie sublimiren sich bei 120° ohne vorherige Schmelzung. Lässt man sie an der Luft verdampfen, so verdichtet sich der Dampf zu feinen Schneeflocken.

	FEHLING Verbindung B.	FEHLING Verbindung C.
C	54,55	54,51
H	9,16	9,05
O	36,29	36,44
	100,00	100,00

LIEBIG vermuthet, dass die an der Luft eintretende Oxydation des Aldehyds eine Störung des Gleichgewichts und eine innere Bewegung der Atome einleitet, welche nach Abschluss der Luft fortdauert, und durch eine geänderte Zusammenfügung der Atome die Bildung dieser oder jener isomeren Verbindung zur Folge hat.

[Die isomere tropfbare Verbindung A ist vielleicht Essigvinester, $C^8H^8O^4$; die schmelzbare Verbindung B hätte man nach ihrer Dampfdichte, welche 3mal so grofs, als die des Aldehyds ist, als $C^{12}H^{12}O^6$ zu betrachten, wiewohl ihr Siedpunct mehr für $C^8H^8O^4$ spricht; und die Verbindung C wäre entweder $C^{16}H^{16}O^8$, oder $C^{12}H^{12}O^6$.]

Essigsäure. C^4H^4,O^4.

WESTENDORF. Diss. de opt. acet. conc. etc. Gott. 1772.
BERTHOLLET. *Mém.* Par. 1783, 403; auch *Crell Ann.* 1789, 1, 536.
LOWITZ. *Crell Ann.* 1786, 1, 255; 1789, 2, 584; 1790, 1, 206; 1793, 1, 219. — *Scher. J.* 3, 600.
CHAPTAL. *Scher. J.* 2, 102.
ADET. *Scher. J.* 2, 170.
DABIT. *Ann. Chim.* 38, 66; auch *Scher. J.* 8, 135.
DARRACQ. *Ann. Chim.* 41; auch *Scher. J.* 9, 615.
PROUST. *J. Phys.* 56, 210. — *Ann. Chim.* 61, 111.
TROMMSDORFF. *A. Gehl.* 5, 573.
RICHTER. Dessen *Neuere Gegenst.* 6, 5.
CHENEVIX. *Ann. Chim.* 69, 5; auch *Gilb.* 32, 156.
MOLLERAT. *Ann. Chim.* 68, 88.
BERZELIUS. *Ann. Chim.* 94, 301. — Kupfersalze. *Pogg.* 2, 233.
SÉBILLE-AUGER. *J. Chim. méd.* 8, 233.

Acetylsäure, Acide acétique. — Im wasserfreien Zustande auch *Eisessig, Radicalessig, Acetum radicale, Alkohol Aceti, Acidum Aceti crystallisatnm, Sel de Vinaigre,* und, wenn sie aus Grünspan dargestellt wurde, *Kupferspiritus, Spiritus Aeruginis s. Veneris.*

Schon MOSES erwähnt des Essigs; die Alchemisten kannten schon den Kupferspiritus. Die von BERTHOLLET aufgestellte, von CHAPTAL und DABIT angenommene Behauptung, als sei die aus Grünspan erhaltene Essigsäure reicher an Sauerstoff, als die gewöhnliche, und unter dem Namen der *Essigsäure* von der gemeinen oder *essigen Säure* zu unterscheiden, wurde besonders durch ADET und DARRACQ widerlegt, so wie TROMMSDORFF die Angabe von PROUST, als enthalte die Essigsäure auch Stickstoff, als unrichtig erwies. — FOURCROY u. VAUQUELIN (*Scher. J.* 5, 268) zeigten, dass die durch trockne Destillation von Zucker, Manna, Honig, Gummi und Stärkmehl erzeugte *brenzliche Schleimsäure* und die durch trockne Destillation des Holzes zu erhaltende *brenzliche Holzsäure*, welche früher als eigenthümlich unterschieden wurden, durch brenzliches Oel verunreinigte Essigsäure seien. — THÉNARD bewies (*Ann. Chim.* 43, 176; auch *Scher. J.* 10, 637), dass die von BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 26, 86; auch *Scher. J.* 1, 197) durch trockne Destillation thierischer Stoffe erhaltene und als eigenthümlich unterschiedene *zoonische Säure* aus Essigsäure und einer Materie bestehe, welche derselben die Eigenschaft ertheilt, das salpetersaure Bleioxyd und essigsaure Quecksilberoxydul zu fällen.

Vorkommen. Theils frei, theils mit Kali und Kalk verbunden, im Safte vieler Pflanzen, besonders der Bäume; sparsam in einigen thierischen Flüssigkeiten; nach A. VOGEL (*J. Pharm.* 12, 8) in einigen Mineralwässern.

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation der meisten nicht flüchtigen organischen Verbindungen, beim Hindurchleiten der flüchtigen durch glühende Röhren und beim unvollkommenen Verbrennen der meisten organischen Verbindungen. — Die bei der trocknen Destillation Stickstoff-freier Verbindungen übergehende Essigsäure ist durch brenzliche Oele und Harze, und bisweilen durch weingeistähnliche Flüssigkeiten u. s. w. verunreinigt, und, wenn sie aus einer Stickstoffverbindung entstand, mit Ammoniak und flüchtigen Alkaloiden mehr oder weniger gesättigt. (IV, 71 u. 73). — *Holzessig, brenzliche Schleimsäure, zoonische Säure.*

2. Bei der langsamen Verbrennung und freiwilligen Zersetzung mehrerer organischer Verbindungen. — Platinmohr verwandelt mit Sauerstoffgas gemengtes Vinegas in Essigsäure (IV, 524); das Aldehyd für sich wird an der Luft zu Essigsäure, und der Weingeist bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin (IV, 556) oder von Alkali (IV, 593) oder, wenn er sich im verdünnten Zustande mit Luft und gewissen organischen Stoffen zugleich in Berührung findet. (s. *Essiggährung.*) — *Wein-, Bier-, Obst-* und *Brannt-*

wein-Essig. Es geht hierbei der Bildung der Essigsäure aus Weingeist die des Aldehyds voraus. Liebig. — Auch Zucker, Stärkmehl und einige andere Stoffe, welche wenigstens keinen gebildeten Weingeist enthalten, bilden bei ihrer Selbstentmischung in Berührung mit gewissen andern Stoffen an der Luft etwas Essigsäure.

3. Salpetersäure, Chromsäure, Braunstein mit Schwefelsäure u. s. w. erzeugen mit vielen organischen Verbindungen, wie Weingeist, Zucker, Stärkmehl, Oelsäure, Thierleim u. s. w., neben andern Producten auch Essigsäure. Auch beim Erhitzen mit Vitriolöl entwickeln mehrere Verbindungen, wie Zucker und Stärkmehl, ein wenig Essigsäure.

4. Die Essigsäure entsteht auch bei starkem Erhitzen von Kalihydrat mit Weingeist (IV, 593), Tartersäure, Schleimsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Citronsäure, Zucker, *Semen Lycopodii* u. s. w. vgl. (IV, 119).

Matteucci (*Ann. Chim. Phys* 52, 134; Ausz. *Pogg.* 31, 32) will auf unorganischem Wege, indem Er durch in Wasser vertheiltes Kupfer Kohlenoxydgas leitete, eine blaue Lösung von essigsaurem Kupferoxyd erhalten haben. $4CO + 4HO + 4Cu = C^4H^4O^4 + 4CuO$. Berzelius (*Jahresber.* 13, 223) gelang dieser Versuch nicht. Matteucci bediente sich des zart vertheilten Kupfers, wie es theils bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoffgas erhalten wird, theils bei der Destillation des Grünspans; vielleicht hielt letzteres noch etwas basisches essigsaures Kupfersalz.

Darstellung der wasserhaltigen Essigsäure. — 1. Durch *Gährung.* a. *Roher Essig, Acetum crudum. Wein-, Obst-, Bier-* und *Branntwein-Essig.* Wird erhalten, wenn Wein, Obstwein, Bier oder verdünnter Weingeist unter günstigen Umständen längere Zeit der Luft dargeboten wird. — Der rohe Essig enthält neben der Essigsäure viel Wasser, oft noch unzersetzten Weingeist, ferner oft Weinstein und andere Salze, Gummi, Farbstoff, Gerbstoff, Ferment u. s. w. — Wegen der Verfälschung des Essigs mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure und scharfen Pflanzenstoffen vgl. Pleischl (*Zeitschr. Phys. Math.* 10, 257; — Kühn (*Schw.* 59, 371; — Runge (*Pogg.* 31, 518); — Payen (*N. Ann. Sc. Nat. Bot.* 10, 222); — Orfila (*J. Chim. méd.* 17, 473. — *N. J. Pharm.* 11, 10); — Guibourt (*N. J. Pharm.* 10, 407; 11, 91); — Wislin (*J. Pharm.* 24, 173); — Garnier (*J. Chim. méd.* 20, 96); — R. Böttger (*Ann. Pharm.* 54, 252); — Pettenkofer (*Repert.* 83, 87); — Chevallier (*J. Chim. méd.* 22, 772; 23, 395).

b. *Destillirter Essig, Acetum destillatum.* Man destillirt den rohen Essig, so weit dieses ohne Anbrennen des Rückstands möglich ist, in metallischen oder besser in Glas-Gefäfsen. Im Anfange geht die verdünnteste Säure über, mit dem etwa noch vorhandenen Weingeist gemischt, dann immer concentrirtere; der Rückstand hält die concentrirteste Säure zurück. Der destillirte Essig ist daher schwächer als der rohe. — Um noch einen Theil der im Rückstande zurückgehaltenen Säure in allerdings sehr verdünntem Zustande zu gewinnen, kann man ihn einigemal mit Wasser verdünnen und destilliren. — Hält das Destillat noch eine kleine Menge Weingeist, so schwillt damit befeuchteter Platinmohr unter Blasenbildung auf. Döbereiner (*Schw.* 63, 478).

c. *Concentrirter Essig, Acetum concentratum.* — α. Man bindet den destillirten Essig an Kali, Natron, Kalk oder Bleioxyd, dampft ab, bis das essigsaure Salz in concentrirter Lösung, oder in Krystallen oder als trockne Masse bleibt, und destillirt diesen Rückstand mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure. — Im Kleinen destillirt man in Glasretorten, im Grofsen in Blasen von Blei oder Ku-

pfer, welche mit Helm und Kühlrohr von Zinn, Steingut oder Glas versehen sind. Am vortheilhaftesten dient hierzu das im Grofsen bereitete essigsaure Bleioxyd (der Bleizucker). 190 Th. (1 At.) des krystallisirten Salzes brauchen 49 Th. (1 At.) Vitriolöl, welches mit seinem 2- und mehrfachen Gewicht von Wasser verdünnt ist. Es ist gut, das Gemenge vor der Destillation einige Tage bei gelinder Wärme auf einander wirken zu lassen, damit schon vorher aller Bleizucker in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werde, und nicht etwa im Anfang der Erhitzung noch freie Schwefelsäure vorhanden sei, welche dann zu schwefliger Säure zersetzt werden und in dieser Gestalt das Destillat verunreinigen könnte. Geiger. Weniger zweckmäfsig setzen Einige dem Gemenge etwas Braunsteinpulver hinzu, damit die gebildete schweflige Säure als schwefelsaures Manganoxydul zurückgehalten werde. Denn der mit noch freier Schwefelsäure in Berührung kommende Braunstein kann auch einen Theil der Essigsäure durch Oxydation zerstören; aufserdem bewirkt der Braunstein stofsweises Kochen. — Wie man auch verfahre, so wechsle man gegen das Ende der Destillation die Vorlage, weil zuletzt immer leicht schweflige Säure mit brenzlichen Producten übergeht.

Kommt es nicht darauf an, eine concentrirte Säure zu erhalten, so fälle man die Lösung von 190 Th. Bleizucker in der doppelten Menge kochenden Wassers durch 49 Th. Vitriolöl, welches mit etwa der gleichen oder doppelten Menge Wasser verdünnt ist, decanthire die Flüssigkeit vom gefällten schwefelsauren Bleioxyd, oder seihe sie durch Leinen unter Auspressen ab, und destillire sie für sich. So erfolgt die Destillation viel leichter, und eine Verunreinigung mit schwefliger Säure und brenzlichen Producten ist kaum zu befürchten. Durch Waschen des schwefelsauren Bleioxyds und Destilliren des Waschwassers erhält man dann noch eine sehr verdünnte Säure. Runzler (*Br. Arch.* 3, 393; 8, 82), Anthon (*Repert.* 81, 240).

β. Man setzt den destillirten Essig einer starken Kälte aus, damit das meiste Wasser herausgefriere, lässt den concentrirten Essig abfliefsen, und wiederholt mit diesem die Arbeit noch einige mal bei immer stärkerer Kälte.

γ. Man destillirt den destillirten Essig über Kohlenpulver, und fängt den zuerst übergehenden sehr schwachen Essig für sich auf, dann in einer frischen Vorlage den zuletzt übergehenden concentrirten Essig. Lowitz.

2. *Durch Verbrennen des Weingeists am Platinmohr.* Es befinden sich in einem grofsen Glaskasten mit dachförmiger Zuschärfung mehrere flache Gefäfse von Glas, Porcellan oder Holz, so auf und neben einander gestellt, dass sie ungefähr 4 Zoll vom Boden und von einander abstehen. Jedes dieser Gefäfse ist mit einer 1 Linie dicken Schicht von mit Wasser schwach befeuchtetem Platinmohr bedeckt, und auf dem Boden des Kastens befindet sich so viel stärkerer Weingeist oder Branntwein ausgebreitet, als durch den Sauerstoff in der Luft des Kastens oxydirt werden kann. Die Temperatur des dem Tageslichte oder Sonnenlichte dargebotenen Kastens wird auf 20 bis 30° erhalten, und die Verdunstung des Weingeists wird durch einige in ihn gehängte Bogen Fliefspapier befördert. So beginnt die Oxydation in einigen Minuten, der Platinmohr erwärmt sich, die Essigsäure verdichtet sich an den Glaswandungen des Kastens, und in 8 bis 12 Stunden ist der Weingeist in Essigsäure verwandelt, welche man nach dem Abkühlen des Apparats und vorausgegangener Erneuerung der Luft mit frischem Weingeist vertauscht. So lässt sich in einem Kasten, welcher 12 C.Fufs Luft hält, durch 6 Unzen Platinmohr täglich 1 Pfund absoluter Weingeist, oder 3 Pf. Branntwein in Essigsäure verwandeln. Döbereiner (*Schw.* 63, 235). Dieselbe hält jedoch Aldehyd und Acetal (IV, 556).

3. *Durch trockne Destillation des Holzes.* — Man bringt im untern Theil der Kohlenmeiler Canäle an, durch welche die verdichteten Dämpfe des unvollständig verbrennenden Holzes ausfliefsen; oder man erhitzt Holz, welches sich in einem eisernen Gefäfse befindet, durch

von aufsen angebrachtes Feuer, oder Holz, welches sich in einem gemauerten Behälter befindet, durch darin angebrachte Oefen, bis zum Verkohlen, und verdichtet die sich entwickelnden Dämpfe. Der so erhaltene, vom Holztheer zu trennende *Holzessig* (IV, 218) wird von MOLLERAT (*Ann. Chim. Phys.* 12, 205) auf folgende Weise behandelt: Man rectificirt ihn, wobei das meiste Harz und fixere Brenzöl zurückbleibt, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Kali (oder Aetzkalk), fällt durch Glaubersalz, dampft die vom Gyps getrennte Lösung des essigsauren Natrons zur Trockne ab, setzt den Rückstand einer stärkern, die Zerstörung der brenzlichen Theile, nicht der Essigsäure, bewirkenden Hitze aus, reinigt dann noch das essigsaure Natron durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Krystallisiren, und destillirt es endlich mit verdünnter Schwefelsäure. — PAJOT DESCHARMES (*J. Pharm.* 4, 327) sättigt den rectificirten Holzessig mit Kalkbrei oder mit kohlensaurem Kalk, dampft den holzessigsauren Kalk zur Trockne ab, röstet ihn auf einer Gusseisenplatte bis zur Verkohlung, löst ihn wieder in Wasser, fällt daraus durch Schwefelsäure den Kalk, und destillirt die vom Gyps decanthirte Flüssigkeit. — PRÜCKNER (*J. pr. Chem.* 4, 21) verfährt eben so, nur dass er den nach dem Rösten wieder aufgelösten essigsauren Kalk sogleich mit Schwefelsäure in einem gusseisernen Kessel destillirt. — Nach STOLTZE (Anleitung, die rohe Holzsäure zu reinigen und zu benutzen u. s. w. Halle und Berlin, 1820) benimmt Kohlenpulver dem Holzessig nur das stärker verharzte Oel, und desshalb zwar Farbe, aber nicht den scharfen Geschmack und Geruch. Er reinigt ihn durch Destilliren, so lange er ungefärbt übergeht, und durch Digeriren des Destillats mit Braunstein, oder mit Vitriolöl, oder mit Braunstein und Vitriolöl, oder mit Braunstein, Kochsalz und Vitriolöl (wo durch Sauerstoff, oder Schwefelsäure, oder Chlor das brenzliche Oel mehr verharzt, und dadurch leichter von Kohle verschluckbar werde) und durch nochmaliges Destilliren über Holzkohle. — Der aus Holzessig dargestellte concentrirte Essig hat oft nur einen sehr schwachen brenzlichen Geruch, färbt sich aber mit Vitriolöl sogleich dunkel. STOCKHARDT (*N. Br. Arch.* 38, 15).

Darstellung der wasserfreien Essigsäure. 1. Man destillirt bei möglichst gelinder Wärme ein genaues Gemenge von wenigstens 49 Th. Vitriolöl und 98 Th. gepulvertem trocknen essigsauren Kali, oder 82 Th. trocknem essigsauren Natron, oder 79 Th. trocknem essigsauren Kalk, oder 163 Th. trocknem essigsauren Bleioxyd. $C^4H^3KO^4 + HO,SO^3 = C^4H^4O^4 + KO,SO^3$. — Statt der 49 Th. Vitriolöl dienen auch 136 Th., oder lieber bedeutend mehr geschmolzenes und feingepulvertes zweifachschwefelsaures Kali, welches mit dem essigsauren Salze auf das Innigste gemengt sein muss. $C^4H^3KO^4 + KO,HO,2SO^3 = C^4H^4O^4 + 2(KO,SO^3)$.

Die 4 essigsauren Salze sind durch steigendes Erhitzen unter Umrühren zu trocknen. Da aber hierbei der Bleizucker viel Essigsäure verlieren kann, so empfiehlt BERZELIUS, ihn entweder gepulvert 36 Stunden lang im Vacuum über Vitriolöl, oder längere Zeit an der Luft bei 30 bis 40° zu trocknen, und blofs zuletzt 1 Stunde lang bei 100° an der Luft, wo keine Schmelzung mehr erfolgt. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 134) dagegen erhitzt den Bleizucker unter fleifsigem Umrühren fortwährend gelinde, bis er in einen trocknen Staub verwandelt ist. — Das Vitriolöl muss zuvor durch Kochen vom überschüssigen Wasser befreit werden. BERZELIUS.

STAHL destillirte 1 Th. Vitriolöl mit 2 Th. essigsaurem Kali, WESTENDORF mit 2 Th. essigsaurem Natron; LOWITZ mit 3/4 Th. essigsaurem Natron. — Auf 3 Th. essigsaures Natron empfiehlt LOWITZ 8 Th. doppeltschwefelsaures Kali.

Beim essigsauren Natron ist ein grofser Ueberschuss von Vitriolöl nöthig, auf 82 Th. des trocknen Salzes 101 Th. Vitriolöl, sonst erhält man nicht alle Essigsäure, und das Destillat ist mit schwefliger Säure und Aceton verunreinigt. Durch die Hitze, welche das Vitriolöl mit dem essigsauren Na-

tron erzeugt, wird $1/8$ der Essigsäure ohne äufsere Erhitzung überdestillirt. Hierauf erhitzt man allmälig über freiem Feuer; wenn die ganze Masse geschmolzen ist, so ist die Destillation beendigt. Zuerst geht eine schwächere Säure über, dann die stärkste, von 1,062 spec. Gew. bei 16°. Das Destillat beträgt $2/3$ des essigsauren Natrons. Hält das Vitriolöl Salpetersäure, so gehen anfangs rothe Dämpfe über, die jedoch nichts schaden, weil sie von der Essigsäure nicht verschluckt werden. Sébille-Auger.

Beim Bleizucker ist kein Ueberschuss des Vitriolöls nöthig; ein kleiner Ueberschuss des letztern veranlasst zwar leicht die Bildung von schwefliger Säure, hindert aber die von Aceton.

Man bringt in eine trockne tubulirte Retorte, oder in einen gläsernen oder irdenen Destillirkolben den gepulverten, gut getrockneten Bleizucker, und hierzu nur nach und nach unter Abkühlen mit kaltem Wasser von aussen, damit sich die Masse nicht zu sehr erhitze, das Vitriolöl, rührt Alles mit einem Glasstabe gut durcheinander, oder stellt es nach Mohr 24 Stunden hin, bis sich das Vitriolöl durch das Pulver gleichförmig verbreitet hat. Man versieht die Retorte mit einer trocknen Vorlage oder den Kolben mittelst eines Korkes oder eines Kautschukverbandes mit einer anfangs aufsteigenden, dann langsam herabsteigenden langen Röhre (App. 51), die in eine erkältete einfache Vorlage führt. Die Destillation wird im Bade von concentrirter Chlorcalciumlösung oder bei sehr behutsamem Erhitzen auch im Sandbade vorgenommen.

Um den Eisessig aus Bleizucker mittelst zweifachschwefelsauren Kalis, $HO,SO^3 + KO,SO^3$, zu erhalten, befreit man dasselbe durch Schmelzen, bis es ruhig fliefst, von allem überschüssigen Wasser, pulvert es nach dem Erkalten sehr fein, mengt hiervon 137,2 Th. (1 At.), oder besser einen Ueberschuss desselben, mit 163 Th. (1 At.) entwässertem Bleizucker auf das Genaueste, und erhitzt das Gemenge behutsam im Destillirapparate. So erhält man die Essigsäure wasserfreier, als mittelst des Vitriolöls. Mitscherlich. — Brandenburg nahm 2 Th. wasserfreien Bleizucker auf 5 Th. zweifach-schwefelsaures Kali.

2. Man destillirt doppelt essigsaures Kali für sich. — Wenn man über einfach essigsaures Kali überschüssige, nicht zu verdünnte Essigsäure abdestillirt, so geht eine noch verdünntere Säure über, und es bleibt doppelt essigsaures Kali, $C^4H^3KO^4,C^4H^4O^4$, welches, nach gewechselter Vorlage, bei einer von 200 auf 300° steigenden Hitze den Eisessig übergehen lässt. Die Hitze darf aber nicht über 300° steigen, sonst erhält man ein blass rosenrothes Destillat, welches Aceton und brenzliches Oel hält. Das erhaltene Destillat wird rectificirt, unter Beiseitelassung des zuerst und zuletzt Uebergehenden; das mittlere Destillat ist Eisessig. — Das in der Retorte bleibende einfach essigsaure Kali lässt sich wiederholt zu demselben Zwecke benutzen. Melsens (*Compt. rend.* 19, 611; auch *J. pr. Chem.* 33, 419).

3. Man destillirt krystallisirtes einfach essigsaures Kupferoxyd oder ein Gemenge von trocknem Bleizucker und verwittertem Kupfervitriol zu gleichen Theilen. Lauragais. *Kupferspiritus.* Es geht zuerst Wasser über, dann ziemlich reiner Eisessig, dem sich aber gegen das Ende immer mehr Aceton beimischt. Das in der Mitte der Arbeit erhaltene Destillat ist durch Rectification vom (als essigsaures Kupferoxydul?) übergerissenen Kupfer zu befreien.

4. Man befeuchtet viel Kohlenpulver in einer Retorte mit wenig concentrirtem Essig, und destillirt bei gewechselter Vorlage. Das erste Destillat ist sehr schwache, das letzte starke Essigsäure. Wird letztere wieder über frisches Kohlenpulver abdestillirt, so geht wieder anfangs vorzugsweise Wasser über, dann eine noch stärkere Säure, welche durch wiederholte gebrochene Destillation zu Eisessig wird. Lowitz.

Dieses Verfahren gelingt auch ohne Kohlenpulver, sofern im Anfange der Destillation immer die schwächste und am Ende die stärkste Säure übergeht. Man bringt destillirten Essig oder Holzessig durch Destillation über verwittertes Glaubersalz auf 20 Procent Säuregehalt, destillirt diese Flüssigkeit für sich

zur Hälfte ab, beseitigt dieses schwache Destillat, und destillirt fast bis zur Trockne. Dieses Destillat hat schon 10,656° Bm bei 10°, und liefert bei gebrochener Destillation eine Flüssigkeit, deren Dichte allmälig bis auf 10,77 bis 11,3° Bm steigt; so erhält man bei öfters gewechselter Vorlage immer stärkere Destillate, die immer geneigter werden, in der Kälte Krystalle von Eisessig abzusetzen. SÉBILLE-AUGER.

Verunreinigungen der Essigsäure.

Der concentrirte Essig kann verunreinigt sein mit *schwefliger Säure* (von der Zersetzung überschüssiger Schwefelsäure durch zu starke Hitze herrührend, und durch den Geruch, so wie nach (I, 743) erkennbar); mit *Schwefelsäure;* mit *Salzsäure* (bei Anwendung von Chlorkalium oder Chlornatrium haltendem essigsauren Kali oder Natron); mit *Salpetersäure* (wenn das angewendete Vitriolöl diese enthält); mit *essigsaurem* oder *schwefelsaurem Kali, Natron, Kalk* oder *Bleioxyd.* — Von allen diesen Stoffen befreit man den Essig durch nochmalige Destillation mit ein wenig reinem essigsauren Natron; nur muss man ihn bei Gegenwart von schwefliger Säure zuvor mit etwas fein gepulvertem Braunstein oder Bleihyperoxyd unter öfterem Schütteln einige Zeit hinstellen, bis er nicht mehr die Reactionen der schwefligen Säure zeigt.

Beim Eisessig kommen dieselben Verunreinigungen vor; die Salpetersäure kann hier auch daher rühren, dass das bei der Darstellung der Salpetersäure bleibende doppeltschwefelsaure Kali angewendet wurde, worin sich oft noch unzersetzter Salpeter befindet. Die Reinigung ist dieselbe. — Aufserdem kann der Eisessig auch Aceton und brenzliches Oel halten, durch Einwirken einer zu starken Hitze erzeugt, besonders reichlich bei der Bereitung aus essigsaurem Kupferoxyd. Diese Körper ertheilen dem Eisessig ihren Geruch. Sie lassen sich gröfstentheils scheiden, wenn man den Eisessig gefrieren, und die Mutterlauge, in welcher sie zurückbleiben, abtröpfeln lässt. — Endlich kann der Eisessig noch etwas Wasser halten, so dass er in der Kälte nur theilweise, oder gar nicht erstarrt, selbst nicht, wenn man das Gefäfs öffnet und schüttelt. In diesem Falle scheidet man den etwa erstarrten Theil von dem flüssig gebliebenen, und destillirt diesen nach der Methode von SÉBILLE-AUGER bei öfters gewechselter Vorlage, sofern hierbei zuerst wasserhaltende, dann immer wasserfreiere Säure übergeht. MOHR (*Ann. Pharm.* 31, 280) destillirt $\frac{1}{5}$ ab, und untersucht, ob der Rückstand bei + 4° bei geöffnetem Tubulus der Retorte erstarrt; ist dieses noch nicht der Fall, so destillirt Er mehr ab, bis das Erstarren eintritt. Dann lässt man nach einigen Stunden den flüssig gebliebenen Theil aus der Retorte abfliefsen, welcher durch nochmalige theilweise Destillation auch noch einem Theil nach krystallisirbar erhalten wird. — PERES (*Scher. J.* 2, 189) schlug vor, die Essigsäure durch Destillation mit Vitriolöl zu entwässern.

Eigenschaften. Der Eisessig erstarrt unter + 13°, LOWITZ, bei + 15° SÉBILLE-AUGER in wasserhellen Krystalltafeln und in Säulen. Er bleibt in verschlossenen Gefäfsen bei — 12° flüssig, und krystallisirt dann erst beim Oeffnen und Schütteln. LOWITZ (I, 10). Im festen Zustande bei + 8,5° hat die Säure ein spec. Gew. von 1,100. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 63, 339). Die Säure schmilzt über + 16°, LOWITZ, kaum bei + 22,5°, MOLLERAT, zu einer dünnen wasserhellen Flüssigkeit. Das spec. Gew. derselben beträgt nach MOLLERAT 1,063, nach PERSOZ bei 13° 1,065, nach MOHR bei 15° 1,0635 und nach SÉBILLE-AUGER, welcher die wasserfreieste und daher leichteste Säure untersucht zu haben scheint, bei 16° 1,0622. Die Säure raucht schwach an der Luft. Sie siedet bei 119° SÉBILLE-AUGER. Die Spannung ihres Dampfs beträgt bei 15° 7,7 Millimeter, bei 22° 14,5, und bei 32° 23 Millim. BINEAU (*N. Ann. Chim. Phys.* 18, 226). Die Dampfdichte zeigt die (IV, 49) beschriebene Anomalie,

dass sie zwar bei höheren Hitzgraden über dem Siedpuncte der eines halbatomigen Gases entspricht, aber nahe über dem Siedpuncte der eines $^2/_3$ atomigen.

Lässt man in eine Torricellische Leere, aus einer grofsen Kugel mit langem Rohr bestehend, eine zur Bildung von gesättigtem Dampf ungenügende Menge von Eisessig aufsteigen, so beträgt bei 20°, wenn die Spannung des Dampfes = 4 Millim. ist, die Dampfdichte (auf 0° und 0,76 M. Druck berechnet) 3,74, und wenn die Spannung =10 Millim. ist, so ist die Dampfdichte 3,96 [so dass der Essigsäuredampf bei dieser niedrigen Temperatur beinah ein 1atomiges Gas bildet]; bei 30° und 6 Millim. Spannung ist die Dichte 3,60. BINEAU.

Der Eisessig riecht und schmeckt durchdringend sauer und ist ein ätzendes Gift. Er röthet für sich nicht trocknes Lackmuspapier; aber bei Wasserzusatz sehr stark. PELOUZE.

Berechnung nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD und BERZELIUS.

4 C	24	40,00
4 H	4	6.67
4 O	32	53,33
$C^4H^4O^4$	60	100,00

Nach der Radicaltheorie bildet das *Acetyl* = Ac = C^4H^3 mit 3 O die *Acetylsäure* oder hypothetisch trockne Essigsäure = $C^4H^3O^3$ = AcO^3, und diese bildet mit 1 At. basischem Wasser das *Acetylsäurehydrat*, oder den Eisessig = $HO,C^4H^3O^3$ = HO,AcO^3. Das Atomgewicht der Acetylsäure ist hiernach (24 C,3H, 27 O) = 51, und 100 Th. Eisessig halten 85 Th. hypothetisch trockne Essigsäure und 15 Th. basisches Wasser.

Zersetzungen. — 1. Der Dampf der Essigsäure, durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt sich nur sehr wenig, aber bei Gegenwart von Kohle oder Metall völlig in Kohlensäure, Sumpfgas, brenzliches Oel und Aceton. — Beim Durchleiten von Eisessigdampf durch eine glühende Glasröhre geht die meiste Essigsäure unzersetzt, doch braungefärbt und brenzlich über, und entwickelt nur wenig Kohlensäure und Sumpfgas; besteht die Röhre aus Eisen, so zerfällt der Eisessig völlig in 1 Maafs kohlensaures auf 3 M. Sumpfgas und die Röhre ist mit gelbem Eisenoxyd überzogen. TROMMSDORFF. [Es sollten gleiche Maafse kohlensaures und Sumpfgas entstehen ($C^4H^4O^4 = 2CO^2 + C^2H^4$); da aber durch die Oxydation des Eisens ein Theil der Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt wurde, so stieg hierdurch das Verhältniss des brennbaren Gases. — Concentrirter Essig von 1,0635 spec. Gew. (54 Proc. Eisessig haltend) 5mal durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, wird unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas brenzlich, braungefärbt, und viel schwächer; ist aber die Röhre mit Kohle gefüllt, so wird er schon beim ersten Hindurchleiten völlig in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser zersetzt. CHENEVIX. — Starke Essigsäure durch ein dunkelglühendes mit Kohle gefülltes Rohr von Porcellan oder Eisen in Dampfgestalt geleitet, wird völlig in ein brennbares Gasgemenge und in eine Flüssigkeit zersetzt, welche blofs aus Wasser und reinem Aceton besteht, welches sich beim Sättigen des Wassers mit Chlorcalcium gröfstentheils als eine Schicht erhebt; bei etwas deutlicherem Glühen des Rohrs erhält man kein Aceton, sondern blofs brennbare Gase. LIEBIG u. PELOUZE (*Ann. Pharm.* 19, 296). $2C^4H^4O^4 = C^6H^6O^2 + 2HO + 2CO^2$. — Platinschwamm in der Röhre bewirkt schon bei schwächerem Erhitzen die Zersetzung des durchgeleiteten Essigsäuredampfes, Bimsstein nicht. Aber bei stärkerem Erhitzen zersetzen sowohl Platin, als Bimsstein, liefern jedoch Gase, die von denen, welche das Platin bei schwachem Erhitzen liefert, ganz verschieden sind. REISET u. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 290).

2. Der Eisessig, an der Luft zum Kochen erhitzt und entzündet, *verbrennt* mit sehr matter blauer Flamme.

Die freiwillige Zersetzung der im rohen Essig enthaltenen Essigsäure s. bei *Essiggährung.*

3. Trocknes *Chlorgas*, mit Eisessig in einer Flasche befindlich, wirkt im Dunkeln nicht ein, langsam im Tageslichte, schnell im Sonnenlichte, so dass sich an heifsen Tagen die Reaction im Anfange bisweilen bis zur Explosion steigert, worauf beim Oeffnen der Flasche das gebildete salzsaure Gas mit Gewalt ausströmt. Bei nicht erfolgender Explosion erhält man unter Bildung weifser Nebel, die sich am obern Theile der Wände zu einer schweren Flüssigkeit verdichten: viel *salzsaures Gas*, nach Phosgen riechend, und Kalkwasser trübend, was entweder von Phosgen oder von Kohlensäure abzuleiten ist; — *Oxalsäure* und *Trichloressigsäure*, C^4Cl^3H,O^4, an den Wänden krystallisirt; — eine nicht krystallisirende Säure, welche sich besonders bei überschüssigem Eisessig reichlich erzeugt [Chloressigsäure?]; — bisweilen auch ein dem holländischen Oel ähnliches, aber sowohl von diesem, als vom Chloroform verschiedenes Oel, welches vorzüglich bei überschüssigem Eisessig und bei der schwächeren Wirkung des Tageslichts entsteht, und welches sich theils schon beim Mischen der ganzen Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron ausscheidet, theils erst erhalten wird, wenn man die hierdurch neutralisirte Flüssigkeit theilweise destillirt, indem hierbei dieses Oel zuerst übergeht. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 75; auch *Ann. Pharm.* 32, 106; auch *J. pr. Chem.* 17, 202). — Wenn das trockne Chlorgas blofs im Tageslichte einwirkt, so entsteht Chloressigsäure, C^4ClH^3,O^4. LEBLANC (*N. Ann. Chim. Phys.* 10, 212).

Concentrirte Essigsäure, durch welche einige Stunden lang Chlorgas geleitet wurde, entwickelt beim Destilliren einen stark riechenden, die Augen schmerzhaft angreifenden Dampf, und lässt übrigens blofs Essigsäure mit Chlor übergehen; Bernsteinsäure wird nicht gebildet. LIEBIG (*Pogg.* 15, 570). — Eisessig, in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte dargeboten, erzeugt einen weifsen Nebel, der sich zu einem Oel und zu Krystallen verdichtet, entwickelt wenig salzsaures und viel Phosgengas, und die rückständige Flüssigkeit hält Salzsäure, Essigsäure und ölige Substanz. MATTEUCCI (*Bibl. univ.* 50, 134). — Chlorkalk, mit gleich viel essigsaurem Kalk destillirt, liefert viel Chloroform. BONNET (IV, 276). — Wegen Weinessig mit Chlorkalk s. LIEBIG (*Repert.* 13, 280).

4. Das *Brom* löst sich sehr leicht in Essigsäure und zersetzt sie nur langsam unter Bildung von Hydrobrom. BALARD. Es wirkt viel schwächer, als das Chlor, und bildet eine Brom-haltende Flüssigkeit, und bisweilen auch kleine Krystalle. MATTEUCCI. — In wässrigem essigsauren Kali, Natron oder Kalk löst sich das Brom reichlich auf, ohne Zersetzung. Die braune Lösung entfärbt sich beim warmen oder kalten Verdunsten unter Verlust des Broms, zeigt dabei den Geruch der unterbromigsauren Alkalien, und lässt unverändertes essigsaures Salz. CAHOURS (*N. Ann. Pharm.* 19, 485). — *Iod* wirkt, selbst im Sonnenlichte, auf die Essigsäure nicht ein. MATTEUCCI.

5. Die Essigsäure mit wässriger *Iodsäure* oder *Ueberiodsäure* gekocht, zersetzt sich in Kohlensäure, Wasser und Iod; beim Kochen mit halb-überiodsaurem Natron bildet sie iodsaures und ameisensaures Natron. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 258). $C^4H^4O^4 + 2(2NaO,JO^7) = 2(NaO,JO^5) + 2C^2HNaO^4 + 2HO$). — Die freie Iodsäure wirkt nicht zersetzend. MILLON. Auch *Salpetersäure* wirkt nicht auf Essigsäure von 1,007 spec. Gew. DARBACQ.

6. Das Gemisch von Eisessig und *Vitriolöl* entwickelt beim Erhitzen unter Schwärzung kohlensaures und schwefligsaures Gas und Wasser-haltende Essigsäure. BERZELIUS (*Lehrb.*) — Der Eisessig entwickelt sich aus seinem Gemisch mit Vitriolöl unzersetzt [?] und selbst bei der Destillation desselben mit Braunstein und Schwefelsäure wird er nicht zersetzt und liefert keine Ameisensäure. MATTEUCCI (*Ann. Chim. Phys.* 52, 134).

7. Die Essigsäure reducirt das Goldoxyd langsam, ohne Kohlensäure zu entwickeln. PELLETIER.

Verbindungen. — Mit *Wasser. Wässrige Essigsäure;* im säurereicheren Zustande *concentrirter*, im ärmeren *destillirter Essig. Darstellung* (IV, 619). — Der Eisessig zieht aus der Luft Wasser an. Er mischt sich mit Wasser ohne beträchtliche Wärmeentwicklung, GEHLEN, aber unter starker Verdichtung, MOLLERAT. Der Eisessig fällt durch Entziehung des Wassers viele Salze vollständig aus ihrer wässrigen Lösung. So einfach phosphorsaure Bittererde, einfach arsensauren Kalk, schwefelsaure Bittererde, Ceroxydul, Süfserde, Yttererde, Alaunerde, Uranoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxydul und Nickeloxydul. Dagegen nicht schwefelsaures Kali und Natron, Chlorkalium und Chlornatrium; auch nicht die meisten salpetersauren Salze, jedoch bei Zusatz von schwefelsaurem Kali das salpetersaure Zinkoxyd, Kobaltoxydul und Nickeloxydul. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys* 63, 443). — Der Eisessig entzieht dem schwefelsauren Natron in der Hitze sein Krystallwasser, und scheidet es entwässert aus; umgekehrt krystallisirt entwässertes schwefelsaures Natron, in concentrirtem Essig von 5 Proc. Wassergehalt heifs gelöst, beim Erkalten in Verbindung mit Krystallwasser heraus. SÉBILLE-AUGER.

Procentgehalt der wässrigen Essigsäure an Eisessig. Nach MOHR (*Ann. Pharm.* 31, 284). [Bei welcher Temperatur?]

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
100	1,0635	80	1,0735	60	1,067	40	1,051	20	1,027
99	1,0655	79	1,0735	59	1,066	39	1,050	19	1,026
98	1,0670	78	1,0732	58	1,066	38	1,049	18	1,025
97	1,0680	77	1,0732	57	1,065	37	1,048	17	1,024
96	1,0690	76	1,0730	56	1,064	36	1,047	16	1,023
95	1,0700	75	1,0720	55	1,064	35	1,046	15	1,022
94	1,0706	74	1,0720	54	1,063	34	1,045	14	1,020
93	1,0708	73	1,0720	53	1,063	33	1,044	13	1,018
92	1,0716	72	1,0710	52	1,062	32	1,042	12	1,017
91	1,0721	71	1,0710	51	1,061	31	1,041	11	1,016
90	1,0730	70	1,0700	50	1,060	30	1,040	10	1,015
89	1,0730	69	1,0700	49	1,059	29	1,039	9	1,013
88	1,0730	68	1,0700	48	1,058	28	1,038	8	1,012
87	1,0730	67	1,0690	47	1,056	27	1,036	7	1,010
86	1,0730	66	1,0690	46	1,055	26	1,035	6	1,008
85	1,0730	65	1,0680	45	1,055	25	1,034	5	1,007
84	1,0730	64	1,0680	44	1,054	24	1,033	4	1,005
83	1,0730	63	1,0680	43	1,053	23	1,032	3	1,004
82	1,0730	62	1,0670	42	1,052	22	1,031	2	1,002
81	1,0732	61	1,0670	41	1,051	21	1,029	1	1,001

Hiernach hat die Säure von 79 bis 80 Proc. das gröfste spec. Gew.; dasselbe bleibt sich aber zwischen 90 und 76 Proc. fast ganz gleich. MOHR.

Auch MOLLERAT und AD. VAN TOORN (*J. pr. Chem.* 6, 171) haben Tabellen über das spec. Gew. der Essigsäure von verschiedener Concentration mitgetheilt.

Nach MOLLERAT bilden 100 Th. Eisessig von 1,063 spec. Gew. mit 32,25 Th. Wasser das dichteste Gemisch, von 1,0791 spec. Gew., und mit 112,2 Th. Wasser ein Gemisch, welches wieder gleich dem

Eisessig das spec. Gew. von 1,063 hat, und dieses sinkt dann bei noch mehr Wasser immer weiter. — Lässt man nicht ganz wasserfreien Eisessig bei —4° gefrieren, und dann bei dieser Temperatur die Mutterlauge abfliefsen, so ist diese $HO,C^4H^4O^4$, und hat 1,075 spec. Gew. BERZELIUS *(Lehrb.)*

Die concentrirtere wässrige Essigsäure gefriert noch nicht bei —30°, die verdünntere lässt in der Kälte Wasser herauskrystallisiren. — Die concentrirtere Säure im Piezometer einem Druck von 1100 Atmosphären ausgesetzt, krystallisirt bis auf $^1/_{10}$ Flüssigkeit, welche, von der krystallisirten Säure [Eisessig?] getrennt, nur schwach sauer reagirt. PERKINS *(Pogg.* 9, 554). — Die wässrige Säure siedet über 100°, und zeigt den Geruch und Geschmack des Eisessigs in um so schwächerem Grade, je verdünnter sie ist.

Concentrirter Essig von 9 bis 10° Bm löst beim Kochen ziemlich viel *Phosphor*, von welchem auch das Destillat etwas gelöst hält. Die Lösung setzt beim Erkalten einen Theil des Phosphors ab, trübt sich stark mit Wasser, riecht nach Phosphor und Essigsäure, und raucht an der Luft. BOUDET *(J. Pharm.* 1, 169).

Der concentrirte Essig löst *Boraxsäure* und mischt sich mit wässriger *Phosphor-*, *Schwefel-*, *Salz-* und *Salpeter-Säure*.

Der Eisessig geht mit *salpetriger Säure* und *Stickoxyd* Verbindungen ein, von welchen die erstere die blaue Farbe der salpetrigen Säure besitzt. — Bei der Destillation von essigsaurem Natron mit schwefelsaurem Stickoxyd erhält man ein blaues Destillat. — Krystalle von Eisessig färben sich in einer Röhre, durch welche man Stickoxydgas leitet, schön blau, und zerfliefsen zu einer blauen Flüssigkeit, welche in der Kälte zu blauen Krystallblättern erstarrt, welche sich unter Wasser, unter Entwicklung von Gasblasen stofsweise hin und her bewegen. — Leitet man das Stickoxydgas durch geschmolzenen Eisessig, so färbt er sich immer dunkler gelb, der rauchenden Salpetersäure ähnlich, hierauf wird er farblos, dann grünlich, dann himmelblau, endlich wieder fast farblos. Dieses Gemisch krystallisirt nicht mehr bei +6°, weil es aus dem Gase zu viel Feuchtigkeit aufgenommen hat. Es entwickelt beim Kochen fast kein Stickoxydgas, aber bei der Verdünnung mit Wasser reichlich; es bräunt sich mit Vitriolöl. — Befinden sich die Krystalle des Eisessigs, zu welchen man Salpetergas leitet, in einer offenen Flasche, so zerfliefsen sie schnell zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, diese entwickelt beim Erhitzen dunkelrothe Dämpfe, die sich in der kalten Vorlage zu einer blauen, bei —12° nicht erstarrenden, salpetrige und Essigsäure haltenden Flüssigkeit verdichten. Der farblose Rückstand entwickelt bei jeder neuen Erhitzung dunkelrothe Dämpfe; aber auch nach längerem Kochen hält er noch Stickoxyd zurück. REINSCH *(J. pr. Chem.* 28, 395).

Essigsaure Salze. Acetates. Die Essigsäure wirkt im wasserfreien Zustande weder für sich noch bei Zusatz von absolutem Weingeist auf mehrere kohlensaure Salze zersetzend, aber sogleich bei Zusatz von Wasser. — Höchst concentrirte Essigsäure wirkt erst bei Zusatz einer gewissen Wassermenge auf den natürlichen kohlensauren Baryt. BERTHOLLET *(Stat. chim.* 2, 50). — Der Eisessig und sein Gemisch mit absolutem Weingeist zersetzt nicht den kohlensauren Kalk. ZEISE *(Dissertat.* 1817); UNVERDORBEN *(Pogg.* 11, 551); PELOUZE *(Ann. Chim. Phys.* 50, 314; auch *Pogg.* 26, 343; auch *Ann. Pharm.* 5, 260). — Die Zersetzung des kohlensauren Kalks durch Eisessig erfolgt weder bei anhaltendem Kochen, noch in der Torricellischen Leere, noch unter einem Drucke von 10 Atmosphären. Durch Glühen des Marmors erhaltener Kalk verschwindet im Eisessig sogleich, indem er sich als essigsaurer Kalk im überschüssigen Eisessig löst. Die trock-

nen kohlensauren Salze des Kali's, Natrons, Zinkoxyds und Bleioxyds werden durch Eisessig ziemlich schnell zersetzt, die des Baryts, Strontians und der Bittererde sehr langsam; aber sobald man Wasser zufügt, ist die Zersetzung heftig. Ein Gemisch aus 1 Maafs Eisessig und einigen Maafs absolutem Weingeist zersetzt keines dieser Salze, und es ist der Zusatz von gröfseren Wassermengen nöthig, wenn die Zersetzung eintreten soll. Lässt man daher zu concentrirtem kohlensauren Kali über Quecksilber ein solches weingeistiges Gemisch treten, so wird das unzersetzte kohlensaure Kali aus seiner wässrigen Lösung durch den Weingeist als körniges Pulver gefällt. PELOUZE.

Die einfach essigsauren Alkalien, so wie einfach essigsaure Bittererde, Zinkoxyd und Bleioxyd reagiren schwach alkalisch. MORVEAU. — Die meisten essigsauren Salze liefern bei der trocknen Destillation Aceton, und ein brenzliches Oel (Dumasin = Mesitäther = $C^{12}H^{10}O^2$) und Kohlensäure. Die essigsauren fixen Alkalien zerfallen bei behutsamer Destillation fast ganz in Aceton und kohlensaures Alkali, während bei rascher auch Brenzöl entsteht. $2C^4H^3BaO^4 = 2(BaO,CO^2) + C^6H^6O^2$. — Diese einfache Zersetzung gelingt am besten bei behutsamem Erhitzen des trocknen essigsauren Baryts; das übergehende Aceton röthet nicht Lackmus, und der bleibende kohensaure Baryt hält nur eine Spur Kohle. Bei zu raschem Erhitzen ist jedoch dem Aceton etwas brenzliches Oel beigemischt, und es bleibt Kohle im Rückstand, weil ein Theil des entwickelten Acetons bei zu starker Hitze in dieses Oel und in Kohle zerfällt. LIEBIG (*Pogg.* 24, 291). — Die Erden und schweren Metalloxyde lassen oft wegen schwächerer Affinität zur Essigsäure einen mehr oder weniger grofsen Theil derselben unzersetzt übergehen, während ein anderer in Aceton und kohlensaures Gas, und bei stärkerem Erhitzen auch in Brenzöl und Kohle zerfällt; aufserdem werden hierbei mehrere schwere Metalloxyde, wohl unter Bildung von Kohlensäure und Wasser, zu Metall reducirt. Als Rückstand bleibt daher neben Kohle entweder Metalloxyd oder Metall. — Durch die Bildung des Acetons bei der trocknen Destillation zeichnen sich die essigsauren Salze (nebst den citronsauren) aus, da kein anderes Salz dieses Product liefert. — Die Tabelle von CHENEVIX über das Verhalten der einzelnen essigsauren Salze bei der trocknen Destillation s. (*Gilb.* 32, 179). — Alle essigsaure Salze, mit grofsen Mengen des Hydrats eines fixen Alkali's gemengt und lange nicht bis zum Glühen erhitzt, zerfallen vollständig in Sumpfgas und kohlensaures Alkali. PERSOZ, DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 92; auch *J. pr. Chem.* 21, 260). $C^4H^3KO^4 + HO,KO = 2(KO,CO^2) + C^2H^4$. So verhält sich 1 Th. krystallisirtes essigsaures Natron, mit 4 Th. Baryt oder mit 1 Th. Kalihydrat und 3 Th. Kalk gemengt. DUMAS. — Essigsaures Kali (und wohl auch andere essigsaure fixe Alkalien), mit arseniger Säure langsam zum Glühen erhitzt, entwickelt neben andern Producten Alkarsin. CADET, BUNSEN. Wenn man annehmen darf, dass die wesentlichen Producte bei dieser Zersetzung blofs Alkarsin und Kohlensäure sind, so ist die Gleichung: $2C^4H^3KO^4 + AsO^3 = C^4H^6AsO$ (Alkarsin) $+ 2(KO,CO^2) + 2CO^2$. Das Genauere s. bei Alkarsin. — Um daher eine Säure als Essigsäure zu erkennen, sättige man sie mit Kali, dampfe mit etwas gepulverter arseniger Säure ab, und erhitze den Rückstand im Proberohr. Das sich bei Gegenwart von Essigsäure bildende Alkarsin gibt sich dann durch seinen auffallenden Geruch zu erkennen. BUNSEN. — Die verdünnte wässrige Lösung der essigsauren Salze, besonders der Alkalien und Erden, zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Bildung von Schimmel und kohlensaurem Salz. — Schwefel-, Phosphor-, Salz- und Salpeter-Säure entwickeln aus den essigsauren Salzen den Geruch nach Essigsäure. — Destillirt man die essigsauren Salze mit

verdünnter Schwefelsäure, so geben sie ein Destillat, welches bei Mittelwärme mit Bleioxyd geschüttelt, alkalische Reaction erhält. Liebig. — Alle einfach essigsaure Salze lösen sich in Wasser, und zwar die meisten leicht. Ihre Lösung färbt die bis zur blassgelben Färbung verdünnten Eisenoxydsalze rothgelb, die concentrirteren rothbraun, doch wird diese Färbung durch einige Tropfen Salzsäure wieder in eine gelbe zurückgeführt. Beim Kochen des Gemisches eines essigsauren Alkali's mit einem Eisenoxydsalz oder Chromoxydsalz fallen Eisen oder Chrom als basische Oxydsalze nieder. — Die wässrige Lösung der übrigen essigsauren Salze fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Silberoxyd zarte weifse glänzende Schuppen von essigsaurem Quecksilberoxydul oder Silberoxyd.

Essigsaures Ammoniak. — a. *Einfach.* — In wässriger Lösung: *Spiritus Mindereri.* — Um das trockne Salz zu erhalten, sättigt man Eisessig oder das zum Schmelzen erhitzte saure Salz mit trocknem Ammoniakgas. Liebig *(Chim. org.)* — Concentrirter Essig und Ammoniak mischen sich unter starker Wärmeentwicklung. Geiseler *(N. Br. Arch.* 11, 240). — Das Salz ist schwierig krystallisch zu erhalten, weil es beim Abbdampfen seiner wässrigen Lösung durch Verlust von Ammoniak in saures Salz übergeht. Durch Auflösen von kohlensaurem Ammoniak in starker Essigsäure und Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum über Vitriolöl erhielt Thomson *(Ann. Phil.* 14, 145; auch *Schw.* 29, 94) dünne Säulen, die nur schwach Lackmus rötheten. Die durch Sättigen der wässrigen Essigsäure mit kohlensaurem oder reinem Ammoniak erhaltene wässrige Lösung dieses Salzes ist wasserhell, riecht eigenthümlich, schmeckt kühlend stechend, wird, im verdünnten Zustande aufbewahrt, durch Zersetzung von Essigsäure und Bildung von Flocken und von kohlensaurem Ammoniak alkalisch, und verwandelt sich beim Erhitzen in eine Lösung von *b.* — Chlor zersetzt einen Theil des Ammoniaks unter Bildung von Salmiak. L. A. Buchner *(Repert.* 64, 13). Lässt man die wässrige Lösung in einer flachen Schale unter einer Glocke, unter welcher man die Luft bisweilen erneuert, im Sonnenlichte verdunsten, so wird sie, ohne sauer zu werden, syrupdick und gibt jetzt mit concentrirtem Chlorcalcium unter Wärmeentwicklung durch Ausscheidung von essigsaurem Kalk ein so dickes Gemeng, dass es beim Umkehren des Gefäfses nicht ausfliefst. Brendecke *(Repert.* 55, 321). Wegen der Bereitung des Spir. Mindereri s. vorzüglich Mohr *(Ann. Pharm.* 31, 277). Das Salz ist in Weingeist löslich.

b. *Saures.* — 1. Ein trocknes Gemenge von Salmiak und gleich viel essigsaurem Kali oder Kalk liefert beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniakgas das saure Salz als ein krystallisches Sublimat. Aus der gesättigten Lösung desselben in heifsem Wasser schiefsen in einer verschlossenen Flasche lange Nadeln an. Berzelius *(Lehrb.).* — 2. Die wässrige Lösung des neutralen Salzes wird beim Abdampfen unter Verflüchtigung von Ammoniak sauer und gesteht endlich beim Erkalten strahlig. Die Krystalle schmelzen bei 76° und sublimiren sich bei 121° unzersetzt. Sie röthen Lackmus, und zerfliefsen an der Luft. Lassone *(Crell J.* 5, 71). Wahrscheinlich hält das Salz 2 At. Säure, dem sauren Kali- und Natron-Salz entsprechend.

Essigsaures Kali. — a. *Einfach.* — *Geblätterte Weinsteinerde, Blättererde, wiederhergestellter Weinstein, Terra foliata Tartari, Arcanum Tartari, Tartarus regeneratus.*

Darstellung. 1. Durch Neutralisiren des kohlensauren Kalis mit Essigsäure, die aus einem essigsauren Salze durch Schwefelsäure entwickelt ist, und Abdampfen. Wendet man statt solcher Essigsäure destillirten Essig an, welcher etwas (extractive oder schleimige?) sich durch Kali bräunende Materie enthält, so dampft man das Gemisch unter fleifsigem Zusatz von etwas Essig ab, damit das Kali nie durch Verdampfen von Essigsäure vorwaltend werde, und Bräunung veranlasse; oder man dampft ohne diese Vorsicht ab, entfärbt die concentrirte Flüssigkeit durch Kochen mit Kohlenstaub, und dampft das Filtrat, nöthigenfalls mit concentrirtem Essig neutralisirt, zur Trockne ab, oder man dampft ohne Weiteres zur Trockne ab, schmelzt die braune Salzmasse für sich oder mit $^1/_{10}$ Kohlenpulver, löst auf, filtrirt, neutralisirt das etwa wieder erzeugte kohlensaure Kali mit etwas concentrirtem Essig, und dampft zur Trockne ab. Wandte man zum Neutralisiren des Essigs nicht Weinsteinsalz an, sondern gereinigte Pottasche, so hält das Salz viel Chlorkalium, und oft auch schwefelsaures Kali.

2. Man fällt wässrigen Bleizucker durch kohlensaures oder schwefelsaures Kali im richtigen Verhältnisse, und dampft das von den letzten Spuren Blei durch Hydrothion befreite Filtrat zur Trockne ab. — Das *kohlensaure Kali*, und zwar in Gestalt von Weinsteinsalz, ist dem schwefelsauren Kali vorzuziehen. Man fügt es kalt oder bei gelinder Wärme so lange zur Bleizuckerlösung, bis das Gemisch Curcuma schwach röthet, filtrirt erst nach mehreren Stunden, leitet 10 Minuten Hydrothiongas hindurch, erhitzt die hierdurch bräunlich gefärbte Flüssigkeit, bis sich schwarze Flocken abscheiden, säuert sie mit etwas concentrirtem Essig an, digerirt einige Zeit, filtrirt und dampft ab. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 15, 171).

Bei der Fällung des Bleizuckers durch *schwefelsaures Kali* reifst das schwefelsaure Bleioxyd um so mehr schwefelsaures Kali mit sich nieder, je concentrirter und kälter das Gemisch ist, und es bleibt dann bei Anwendung gleicher Atome (190 Th. Bleizucker auf 87,2 Th. schwefelsaures Kali) viel Bleizucker unzersetzt in der Flüssigkeit. Da sich dieses nur bei Anwendung sehr grofser Wassermengen und mehrstündigem Kochen vermeiden lässt, so ist es besser, überschüssiges schwefelsaures Kali anzuwenden: Zu der kochenden Lösung von 190 Th. Bleizucker in der 4fachen Wassermenge füge man die kochende Lösung von 150 Th. schwefelsaurem Kali in der 6fachen Wassermenge, koche $^1/_4$ Stunde lang, decanthire, filtrire, wasche mit kochendem Wasser aus, dampfe das Filtrat auf $^1/_4$ ab, entferne das noch vorhandene Blei durch Hydrothion, enge hierauf das Filtrat so weit ein, dass das schwefelsaure Kali in der Kälte anschiefst, und dampfe die hiervon abgegossene Flüssigkeit vollends ab. TROMMSDORFF (*Taschenb.* 1825, 1). — Dasselbe empfahl schon früher POUTET (*J. Pharm.* 1, 203).

Das trockne Salz schmilzt unter der Glühhitze zu einer öligen dunkeln Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weifsen, undurchsichtigen, krystallischen Masse gesteht. Lässt man es nach dem Schmelzen im Löffel erkalten, so wachsen, besonders schön, wenn die Schmelzung nicht ganz vollständig war, hohe Krystalle aus der Masse heraus. MARX (*J. pr. Chem.* 22, 142). — Dampft man die wässrige Lösung unter Umrühren immer weiter ab, so bedeckt sie sich mit einer Haut von wasserfreiem Salz, die sich so oft erneuert, als man sie wegnimmt, bis alle Flüssigkeit in eine trockne staubige Masse verwandelt ist. Bei längerem Hinstellen einer stark abgedampften Lösung in die Kälte bilden sich grofse wasserhelle Säulen des gewässerten Salzes. Das Salz schmeckt warm und stechend salzig.

	Entwässert		Wenzel	Richter	Higgins
KO	47,2	48,07	50,15	51,4	61,5
$C^4H^3O^3$	51,0	51,93	49;85	48,6	38,5
$C^4H^3KO^4$	98,2	100,00	100,00	100,0	100,0

Bei der trocknen Destillation liefert das essigsaure Kali Essigsäure, Aceton, brenzliches Oel, Wasser, kohlensaures und brennbares Gas, und, mit wenig Kohle gemengtes, kohlensaures Kali. Higgins, Trommsdorff. Der Rückstand ist nach Fourcroy, nicht nach Proust, pyrophorisch. — Die Alkarsinbildung beim Erhitzen mit arseniger Säure: (IV, 628). — Beim Erwärmen mit wässriger unterchloriger Säure bildet sich, unter Entwicklung von Essigsäure, Chlorgas und wenig Sauerstoffgas, chlorsaures Kali. Balard. In viel Wasser gelöst, verwandelt sich das essigsaure Kali in längerer Zeit unter Schimmelbildung in kohlensaures. — Beim Zusammenreiben mit Iod färbt es sich indigblau, hierauf bei Wasserzusatz braun. Grundner, Voget (*N. Br. Arch.* 16, 153). — Das Salz zerfliefst äufserst leicht an der Luft; es löst sich bei 2° in 0,531, bei 13,9° in 0,437, bei 28,5° in 0,321 bei 62° in 0,203 Wasser. Osann. Die beim Sieden gesättigte Lösung hält auf 1 Th. Salz blofs 0,125 Th. Wasser, und siedet bei 169°. Berzelius (*Lehrb.*). — Es löst sich in 3 Th. kaltem, in 2 Th. heifsem absoluten Weingeist. Destouches. Aus der Lösung in 97procentigem oder absolutem Weingeist fällt hindurchgeleitetes kohlensaures Gas reichlich kohlensaures Kali und erzeugt viel Essigvinester. Pelouze (I, 123). Aether fällt das Salz aus der weingeistigen Lösung als ein Krystallpulver. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 209).

b. *Zweifach.* — Dampft man überschüssigen concentrirten Essig mit einfach essigsaurem Kali ab, so schiefsen aus dem Rückstande, zwischen Papier zu trocknende, perlglänzende, sehr biegsame und leicht spaltbare Nadeln und Blättchen, oder beim langsamen Erkalten lange platte Säulen des 2 u. 2-gliedrigen Systems an. Das Salz, in trockner Luft entwässert, verliert hierauf bei 120° im Vacuum nur noch 2 bis 3 Tausendtel. — Es schmilzt ungefähr bei 148°, und verliert eine Spur Säure, wohl durch die Feuchtigkeit der Luft veranlasst, und erstarrt beim Erkalten wieder krystallisch. Bei 200° kocht es, und entwickelt, während die Hitze auf 300° steigt, Eisessig, unter Rücklassung von einfach essigsaurem Kali, welches bei weiterem Erhitzen schmilzt und sich zersetzt. — Leitet man durch das Salz einen Strom von Wasserdampf, so bleibt unter Verflüchtigung von verdünnter Essigsäure einfach essigsaures Kali. Also reciproke Affinität, je nach der Wassermenge. — Das saure Salz zerfliefst an der Luft langsamer, als das neutrale. Es löst sich wenig in kaltem, reichlich in heifsem Weingeist, so dass die heifse Lösung beim Erkalten erstarrt; beim Kochen der Lösung entwickelt sich Essigsäure-haltender Weingeist. Melsens (*Compt. rend.* 19, 611; auch *J. pr. Chem.* 33, 419).

Bei 120° im Vacuum getrocknet			Melsens
8 C	48	30,34	29,75
7 H	7	4,42	4,35
K	39,2	24,78	25,00
8 O	64	40,46	40,90
$C^4H^3KO^4,C^4H^4O^4$	158,2	100,00	100,00

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Fluorkalium Essigsäure bis zur Neutralisation, und dampft zur Verjagung der etwa überschüssigen Essigsäure behutsam zur Trockne ab (bei stärkerer Hitze würde alle Essigsäure entweichen), so bleibt eine Verbindung, die, in wenig Wasser gelöst, neutral reagirt, bei der Verdünnung aber, wobei die Essigsäure wieder aus Wasser tritt, sauer. Berzelius (*Pogg.* 1, 12).

Essigsaures Natron. — a. *Einfach.* — *Krystallisirte Blättererde, Terra foliata Tartari crystallisabilis.* — Man dampft durch kohlensaures Natron neutralisirten destillirten oder concentrirten Essig ab, oder das durch Fällen von Bleizucker mittelst überschüssigen kohlensauren Natrons erhaltene Filtrat, nach dem Neutralisiren mit Essigsäure und Behandeln mit Hydrothion, und lässt in einer offenen Schale zum Krystallisiren erkalten. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle werden durch Erhitzen unter Umrühren entwässert. — Das trockne Salz ist weifs, schmelzbar, hält nach Thomson eine Hitze von 288° ohne Zersetzung aus, und fängt erst bei 315° sich zu verkohlen an. — Lässt man das in einem grofsen Platinlöffel geschmolzene trockne Salz erkalten, so trennt es sich im noch flüssigen Zustande auf einmal von den Wänden des Löffels, wird im Innern krystallisch und bedeckt sich mit einer Haut, durch welche aus dem Innern 1/4 Zoll lange und breite, perlglänzende Krystalle mit sehr vielen, scharf begränzten Flächen hervorbrechen, welchen Flächen Blätterdurchgänge entsprechen. An der Luft werden sie matt und staubig. Marx (*Schw.* 52, 360). — Der Versuch gelingt nicht immer, indem das Salz oft ruhig zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Dasselbe Salz, welches die Erscheinung gezeigt hatte, zeigt sie bei nochmaligem Schmelzen nicht wieder, oder undeutlich, aufser wenn man die gebildete Decke durchstöfst; Auflösen in Wasser und Abdampfen stellt diese Eigenschaft nicht wieder her, dagegen Auflösen in Essig und Abdampfen, und der Verlust der Eigenschaft rührt also vom Verlust von Essigsäure beim wiederholten Schmelzen her. Schweigger-Seidel (*Schw.* 54, 27). — Das Salz liefert bei der trocknen Destillation 1 Maafs kohlensaures Gas gegen 2 M. Sumpfgas, eine braune, aus Wasser, Essigsäure, brenzlichem Oel und Aceton bestehende Flüssigkeit, und lässt mit Kohle gemengtes kohlensaures Natron. Trommsdorff. Beim Krystallisiren aus Wasser zeigt das essigsaure Natron die (I, 9 bis 12) beschriebene Anomalie besonders auffallend. Die wasserhaltenden Krystalle sind durchsichtige Säulen des 2 u. 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 113; spaltbar nach i, u und u¹; i : u oder u¹ = 104° 25′; i : a ungefähr = 136°; i : f = 103° 35′; u : u¹ = 84° 30′; u : m = 137° 45′; u : t = 132° 15′; u : k = 156° 54′; u : h = 135° 50′. Brooke (*Ann. Phil.* 22, 39). Die Krystalle schmecken salzig bitter, verwittern wenig an der Luft, völlig bei mäfsiger Wärme, und schmelzen noch unter 100°. — Das Salz liefert mit Iod ein schwarz violettes Gemenge, welches sich mit Wasser gelbbraun färbt. Voget. Es löst sich in 2,86 Th. kaltem Wasser, Bergman; es löst sich bei 6° in 3,9, bei 37° in 2,4; bei 48° in 1,7 Th. Wasser, Osann. Die im Sieden gesättigte Lösung hält auf 1 Th. Salz 0,48 Wasser, und hat ihren Siedpunct bei 124,4°.

Berzelius (*Lehrb.*). — Die Lösung von 1 Th. krystallisirtem Salz in 2 Th. Wasser hat 1,100 spec. Gew. und 103,6° Siedpunct; bei 5 Th. Wasser: 1,060 und 101,7°; bei 10 Th. Wasser: 1,030 und 100,8°. Brandes (*Br. Arch.* 22, 147). — Das Salz löst sich in 2,1 Th. kochendem höchstrectificirten Weingeist, Wenzel, und wird aus der kalten Lösung durch Aether als Krystallpulver gefällt, Döbereiner.

	Trocken		Berzelius	Gehlen	Wenzel	Richter
NaO	31,2	37,96	38,311	37,93	39,67	44,6
$C^4H^3O^3$	51	62,04	61,689	62,07	60,33	55,4
$C^4H^3NaO^4$	82,2	100,00	100,000	100,00	100,00	100,0

	Krystallisirt		Berzelius
NaO	31,2	22,91	22,94
$C^4H^3O^3$	51	37,44	36,95
6 Aq	54	39,65	40,11
$C^4H^3NaO^4+6Aq$	136,2	100,00	100,00

Aus einer verdünnteren Lösung erhielt Anthon (*Repert.* 76, 346) einmal im Sommer Krystalle, welche 49,5 Proc. (9 At.) Wasser hielten.

b. *Zweifach.* — Wird von Graham (*Lehrb.*) angenommen.

Schwefel-essig-saures Natron? — Zersetzt man essigsauren Kalk durch überschüssiges, oder auch selbst durch unzureichendes schwefelsaures Natron, so bleibt in der Flüssigkeit ein Theil schwefelsaures Natron unzersetzt, und die beim Abdampfen des Filtrats anschiefsenden Krystalle enthalten neben essigsaurem Natron 6,2 Proc. trocknes schwefelsaures Natron. Mill (*Ann. Phil.* 26, 113).

Essigsaures Lithon. — Das durch Schmelzen entwässerte Salz ist weifs und undurchsichtig; es schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einem Oele, welches bei stärkerem Erhitzen sich mit dem Geruch nach Brenzöl und Aceton aufbläht, und vor dem Löthrohre plötzlich mit prächtiger violettrother Flamme verbrennt, ein Gemenge von kohlensaurem Lithon und Kohle lassend. — Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in wasserhaltigen zolllangen gerad rhombischen Säulen, oft mit abgestumpften scharfen Seitenkanten. Es bläut geröthetes Lackmus, und schmeckt milde, anfangs süfslich, dann angenehm salzig. — Die Krystalle verwittern nicht in trockner Luft, schmelzen bei 49° theilweise, bei 70° völlig zu einer dicken Flüssigkeit, welche bei 95° unter Wasserverlust zäher wird, und dann beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse erstarrt. Bei weiterem Erhitzen wird sie unter Aufblähen ebenfalls fest. — Es zerfliefst nur in feuchter Luft. 1 Th. Salz löst sich bei 15° in 0,2833 Th. (also weniger als 1/3) Wasser, welche Lösung bei + 4° völlig erstarrt. Es löst sich bei 14° in 4,64 Th. Weingeist von 0,81 spec. Gew. und auch etwas in Aether. Pleischl (*Zeitschr. Phys.* v. W. 4, 108).

Arfvedson u. Turner (*Ed. J. Sc.* 3, 467) erhielten das Salz blofs als eine gummiartige Masse, mit wenig Wasser eine schleimige Lösung bildend.

	Geschmolzen	
LO	14,4	22,02
$C^4H^3O^3$	51	77,98
$C^4H^3LO^4$	65,4	100,00

	Krystallisirt		Pleischl
LO	14,4	14,20	13,91
$C^4H^3O^3$	51	50,30	49,31
4 Aq	36	35,50	36,78
+ 4Aq	101,4	100,00	100,00

Essigsaurer Baryt. — Man zersetzt kohlensauren Baryt oder Schwefelbaryum durch concentrirten Essig, filtrirt und dampft zum

Krystallisiren ab. Das durch Fällen des Schwefelbaryums mit Bleizucker bereitete Salz behält einen widrigen Geruch. FUNCKE (*Br. Arch.* 4, 268).

Das durch Erhitzen der Krystalle auf 100° erhaltene trockne Salz ist ein weifses Pulver. Es zerfällt bei der trocknen Destillation fast blofs in Aceton und kohlensauren Baryt, CHENEVIX, LIEBIG; und beim Erwärmen mit Kalium oder Natrium, ohne alles Feuer, in Alkali und Kohle, GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Salzes schiefsen beim freiwilligen Verdunsten im Sommer platte 4seitige zugeschärfte Säulen an, 1 At. Wasser haltend. BUCHOLZ (*A. Tr.* 1, 2, 77), MITSCHERLICH. — Beim Erkalten einer weniger gesättigten Lösung auf 0° erhält man leicht Krystalle mit 3 At. Wasser, welche mit denen des Bleizuckers isomorph sind. MITSCHERLICH. Es sind grofse, wasserhelle glänzende Säulen des 1- u. 2-gliedrigen Systems. *Fig.* 90, ohne I-Fläche, deutlich spaltbar nach i, minder deutlich nach t, undeutlich senkrecht auf t und i. u : u[1] = 126° 8′ (126° 52′, BERNHARDI); u : t = 116° 56′; i : t = 113° 12′; i : f = 100° 30′; t : f nach hinten = 146° 18′. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 365). vgl. BERNHARDI (*Schw.* 4, 35), welcher noch mehrere andere Flächen fand. Die Krystalle verwittern an der Luft unter Beibehaltung ihrer Gestalt. GEHLEN. Sie schmecken stechend und reagiren schwach alkalisch. Sie lösen sich in 1,2 Th. kaltem, in 1,1 Th. kochendem Wasser und in 100 Th. kaltem, in 67 Th. kochendem Weingeist, BUCHOLZ; jedoch nicht in absolutem, SCHLIEPER.

Bei 100° getrocknet			RICHTER	BUCHOLZ	GAYLUSS. u. THÉN.
BaO	76,6	60,03	59,4	60,56	56,83
$C^4H^3O^3$	51	39,97	40,6	39,44	43,17
$C^4H^3BaO^4$	127,6	100,00	100,0	100,00	100,00

Krystalle mit 1 Aq			BUCHOLZ	Krystalle mit 3 Aq			MITSCH.
BaO	76,6	56,08	56,70	BaO	76,6	49,55	
$C^4H^3O^3$	51	37,33	36,93	$C^4H^3O^3$	51	32,99	
Aq	9	6,59	6,37	3 Aq	27	17,46	17,5
$C^4H^3BaO^4$+Aq	136,6	100,00	100,00	+ 3Aq	154,6	100,00	

Essigsaurer Strontian. — Wie das Barytsalz darzustellen. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung bei 15° mit 4,23 Proc. (½ At.) und bei gröfserer Kälte mit 26 Proc. (4 At.) Krystallwasser. MITSCHERLICH. Letztere Krystalle sind leicht verwitternde wasserhelle Nadeln und Säulen des 1- u. 2-gliedrigen Systems. *Fig.* 90. Nur nach t etwas deutlicher spaltbar. u : u[1] = 124° 54′; u : t = 107° 33′; t : i = 153° 12′; t : I = 96° 10′; i : I = 122° 58′; t : f nach hinten = 129° 20′. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 288). — Liefert bei der trocknen Destillation viel Aceton. CHENEVIX. Schmeckt scharf und löst sich leicht in Wasser. VAUQUELIN. Löst sich schwieriger in Weingeist.

Essigsaurer Kalk. — Durch Auflösen des kohlensauren Kalkes in wässriger Essigsäure und Abdampfen. Krystallisirt mit Wasser in Nadeln und Säulen, an der Luft theilweise, bei 100° völlig zu einem weifsen Pulver verwitternd. Liefert durch trockne Destillation viel Aceton. CHENEVIX. Wird weder im feuchten, noch im gelösten Zustande durch kohlensaures Gas zersetzt. PELOUZE. — Leicht in Wasser löslich, schwieriger in Weingeist.

Trocken			Berzelius	Higgins	Richter	Wenzel
CaO	28	35,44	35,4	35,7	34,3	34,25
$C^4H^3O^3$	51	64,56	64,6	64,3	65,7	65,75
$C^4H^3CaO^4$	79	100,00	100,0	100,0	100,0	100,00

Essigsaurer Kalk mit Chlorcalcium. — Die wässrige Lösung der beiden Körper zu gleichen Atomen liefert beim langsamen Verdunsten grofse luftbeständige Krystalle, welche bei mäfsigem Erwärmen verwittern und bei 100° unter Beibehaltung ihrer Gestalt alles Wasser verlieren. Fritzsche (*Pogg.* 28, 123). Aus der Bildung dieses Salzes erklärt sich wohl Schmidt's (*Mag. Pharm.* 13, 64) Erfahrung, dass Chlorcalcium bei der Destillation mit concentrirtem Essig ein Salzsäure-haltendes Destillat liefert.

	Krystallisirt		Fritzsche
CaCl	55,4	24,69	25,00
$C^4H^3CaO^4$	79	35,20	35,55
10 Aq	90	40,11	39,45
$CaCl,C^4H^3CaO^4+10Aq$	224,4	100,00	100,00

Die Essigsäure löst nur wenig *drittel-phosphorsauren Kalk* auf, und liefert durch Abdampfen eine durchscheinende, feuchtwerdende Masse. Wenzel.

Essigsaure Bittererde. — Krystallisirt schwierig, bleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung gewöhnlich als ein farbloses, sehr bitteres, klebriges, schwach zerfliefsendes Gummi, welches bei der Destillation Essigsäure liefert, und sich leicht in Wasser und Weingeist löst. Wenzel. Ammoniak fällt daraus nur $^1/_{16}$ der Erde. Pfaff. Das Salz unterscheidet sich durch sein Nichtkrystallisiren und durch sein Zerfliefsen von der ameisensauren Bittererde. Connell.

	Entwässert			Wenzel	Richter
MgO	20	28,17	30,25	34	28,9
$C^4H^3O^3$	51	71,83	69,75	66	71,1
$C^4H^3MgO^4$	71	100,00	100,00	100	100,0

Essigsaures Ceroxydul. — Zarte luftbeständige Nadeln, welche im Feuer schmelzen, dann zerstört werden, und welche sich sehr wenig in Weingeist lösen. Berzelius.

Essigsaure Lanthanerde. — Leicht in Wasser löslich. Mosander.

Essigsaure Yttererde. — Blassrothe, leicht in Wasser lösliche, 4seitige Säulen. Klaproth. Die neutrale Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten leicht; die saure lässt über den Krystallen einen dicken Syrup. Die rosenrothen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser farblos. Es sind rhombische und platte 4seitige Säulen, mit 3 Flächen zugespitzt. Sie verlieren bei 100° alles Krystallwasser und werden undurchsichtig. Sie sind luftbeständig und lösen sich in 9 Th. kaltem und weniger warmem Wasser, und auch in Weingeist. Berlin.

	Krystallisirt		Berlin
YO	40	36,70	83,46
$C^4H^3O^3$	51	46,79	
2 Aq	18	16,51	16,54
$C^4H^3YO^4+2Aq$	109	100,00	100,00

Essigsaure Süfserde. — Nicht krystallisirbar; durchsichtiges, zähes Gummi, von süfslich herbem Geschmack, leicht in Wasser löslich. Vauquelin.

Essigsaure Alaunerde. — Durch Auflösen des Hydrats in der Säure; durch Zersetzen der schwefelsauren Alaunerde mit Bleizucker; unrein durch Zersetzen des Alauns mit Bleizucker. Nach dem Abdampfen gummiartige Masse, röthet Lackmus, schmeckt schrumpfend. Lässt unter der Glühhitze die Säure unzersetzt fahren. WENZEL. Zerfliefst an der Luft. — Die wässrige Lösung, mit andern Salzen, wie mit schwefelsaurem Kali, Natron, Bittererde, Ammoniak, salzsaurem Natron, Alaun u. s. w. vermischt, trübt sich beim Erwärmen unter Absatz von Alaunerdehydrat, das sich beim Erkalten wieder auflöst. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 74, 193; auch *J. Phys.* 70, 139; auch *Schw.* 5, 49; ferner *Ann. Chim. Phys.* 6, 201; auch *Schw.* 21, 96). — Es scheint, dass die Essigsäure in der Wärme gröfsere Affinität gegen die fremden Salze hat, als gegen die Alaunerde. — Die Alaunlösung, mit essigsaurem Natron nur gelinde erwärmt, gibt einen Niederschlag von basisch essigsaurer Alaunerde, welche sich selbst bei Zusatz von Essigsäure nicht wieder löst. Fällt man Alaunlösung durch überschüssigen Bleizucker, und entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Hydrothion, so trübt sich das so erhaltene (neben der essigsauren Alaunerde auch essigsaures Kali und freie Essigsäure haltende) Filtrat erst zwischen 90 und 100°, unter Ausscheidung des basischen Salzes. PH. BÜCHNER (*Ann. Pharm.* 53, 354). — Die Flüssigkeit, welche man durch Fällen der wässrigen Lösungen von 6 Th. Bleizucker und 5 Th. Alaun erhält, und welche neben essigsaurer Alaunerde das schwefelsaure Kali des Alauns hält, dient als Beizmittel, besonders beim Färben der Baumwolle.

Essigsaure Thorerde. — Das Hydrat bildet mit verdünnter Essigsäure eine trübe, schleimige und kleisterartige Masse. Die kohlensaure Erde zerfällt mit concentrirtem Essig unter Aufbrausen zu einem Pulver, von dem sich nur wenig in der überschüssigen Säure löst. Verdunstet man die eine oder andere dieser Massen bei gelinder Wärme beinah oder ganz bis zur Trockne, so scheidet sich die essigsaure Thorerde als eine amorphe, kaum ein wenig in Wasser lösliche Masse ab, welche nach dem Trocknen milchweifs und schwer erscheint. Hierdurch lässt sich die Thorerde von andern Erden befreien, welche gelöst bleiben; doch geht beim Waschen des Rückstands mit Wasser die Flüssigkeit durch suspendirte essigsaure Thorerde milchig durchs Filter, falls man keinen Salmiak zum Wasser fügt. — Aus neutraler salpetersaurer Thorerde fällt essigsaures Kali nichts, selbst nicht beim Erhitzen, wahrscheinlich wegen Bildung eines Doppelsalzes. BERZELIUS (*Pogg.* 16, 413).

Essigsaure Zirkonerde. — Die Lösung des Hydrats liefert beim Abdampfen, ohne zu krystallisiren, ein herbes Pulver, welches nicht an der Luft zerfliefst (nach BERZELIUS allerdings), sich aber leicht in Wasser und Weingeist löst. KLAPROTH, VAUQUELIN.

Essigsaures Titanoxyd. — Beim Abdampfen der Lösung erhält man eine amorphe Gallerte.

Tantaloxyd löst sich nicht in der Essigsäure. HATCHETT.

Essigsaures Molybdänoxydul. — Durch doppelte Affinität. Dunkelgrauer, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, in überschüssiger Essigsäure wenig löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 379).

Essigsaures Molybdänoxyd. — Essigsaures Kali gibt mit wässrigem Zweifach-Chlormolybdän einen rostbraunen Niederschlag, welcher an der Luft, ohne sich zu bläuen, zu einem dunkelbraunen Pulver austrocknet, und sich im nicht getrockneten Zustande in kochender Essigsäure zu einer gelben, beim Erkalten, durch Ausschei-

den des neutralen Salzes, gelatinirenden Flüssigkeit löst. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 349).

Essigsaure Molybdänsäure. — Die Lösung der Molybdänsäure in kochender Essigsäure ist bei Ueberschuss der erstern trüb; das Filtrat gibt beim Abdampfen eine farblose Gallerte, welche, an der Luft verdunstend, gelb wird, zu einem gröblichen gelben Pulver zerspringt, und sich nur in sehr geringer Menge, mit gelber Farbe, in Wasser löst. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 384).

Essigsaures Vanadoxyd. — Verdünnte Essigsäure löst selbst beim Kochen nur wenig Vanadoxydhydrat, mit blassblauer Farbe. Concentrirter Essig löst etwas mehr zu einer schön blauen Flüssigkeit, welche sich beim freiwilligen Verdunsten grün färbt, und dunkelgrüne mikroskopische Würfel und kurze quadratische Säulen lässt, die sich in Wasser äufserst langsam mit grüner Farbe lösen. Die concentrirten Lösungen von essigsaurem Kali und schwefelsaurem Vanadoxyd geben keinen Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 22, 34).

Die *Vanadsäure* löst sich selbst in der stärksten Essigsäure nicht.

Essigsaures Chromoxydul. — Verdünntes essigsaures Natron gibt, bei völligem Ausschlusse der Luft, mit Einfachchlorchrom, CrCl, nach gleichen Atomen gemischt, eine violettrothe Flüssigkeit, aus welcher sich schnell kleine rothe glänzende Krystalle absetzen, die im Vacuum zu trocknen und in mit kohlensaurem oder Stick-Gas gefüllten Flaschen aufzubewahren sind. — An der Luft verwandeln sie sich schnell in ein grünes, in Wasser lösliches Pulver, und wenn sie noch etwas feucht sind, so geht diese Oxydation in eine wirkliche Entzündung über. Sie lassen, an der Luft verbrannt, 40,2 Proc. Chromoxyd. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, besser in heifsem Wasser, zu einer rothen Flüssigkeit, welche an der Luft bald die violette Farbe der Chromoxydsalze annimmt. PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 13; auch *J. pr. Chem.* 35, 34).

			PELIGOT
4 C	24	25,00	25,20
4 H	4	4,17	4,30
Cr	28	29,16	28,14
5 O	40	41,67	42,36
$C^4H^3CrO^4+Aq$	96	100,00	100,00

Essigsaures Chromoxyd. — Die grüne Lösung des Hydrats röthet kaum Lackmus, ist durch Alkalien fällbar, und lässt beim Verdunsten bei 25° eine grüne, luftbeständige, leicht in Wasser lösliche Salzrinde. BRANDENBURG (*Scher. Nord. Bl.* 1, 220).

Essigsaures Uranoxydul. — Die Lösung des Uranoxydulhydrats in wässriger Essigsäure, bei gelinder Wärme an der Luft verdunstet, setzt das meiste Uran wegen Sauerstoffaufnahme als Uranoxydoxydul ab; beim freiwilligen Verdunsten erhält man eine dunkelgrüne Masse, aus warzenförmig vereinigten feinen Nadeln bestehend, jedoch mit viel essigsaurem Uranoxyd verunreinigt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 34).

Essigsaures Uranoxyd. — Man erhitzt salpetersaures Uranoxyd, bis es Sauerstoffgas zu entwickeln beginnt, löst die gelbrothe

Masse, die noch etwas Salpetersäure hält, in warmem concentrirten Essig, und dampft zum Krystallisiren ab, wobei das salpetersaure Uranoxyd in der Mutterlauge bleibt. WERTHEIM.

a. *Krystalle mit 2 At. Wasser.* Sie schiefsen bei geringer Abkühlung an, am deutlichsten aus einer sehr sauren Lösung, und zwar in gelben schiefen rhombischen Säulen. Sie färben sich bei 275° unter Verlust von 8,32 Proc. Wasser gelbroth. Sie lösen sich in kochendem Wasser unter Ausscheidung von Oxydhydrat, und erscheinen beim Abdampfen der Lösung wieder. WERTHEIM.

b. *Krystalle mit 3 At. Wasser.* Sie bilden sich aus einer verdünnteren Lösung unter +10°. Quadratoktaeder mit vorherrschender p-Fläche (*Fig.* 24). Sie verlieren bei 100° $1/3$ und bei 275° die übrigen $2/3$ ihres Krystallwassers unter gelbrother Färbung. Sie sind viel weniger in Wasser löslich, als das salpetersaure Uranoxyd. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 209). Dieses Salz scheinen auch KLAPROTH und RICHTER erhalten zu haben, nach Welchen es durchsichtige, topasgelbe, luftbeständige, wenig in Wasser lösliche, mit 4 Flächen zugespitzte quadratische Säulen bildet.

	Krystalle a		PELIG.	WERTH.		Krystalle b		WERTH.
U^2O^3	144	67,61	67,30	67,24	U^2O^3	144	64,86	64,57
$C^4H^3O^3$	51	23,94		23,95	$C^4H^3O^3$	51	22,98	23,55
2 Aq	18	8,45		8,32	3 Aq	27	12,16	12,40
$C^4H^3(U^2O^2)O^4+2Aq$	213	100,00		99,51	+3Aq	222	100,00	100,52

Der Kohlenstoff in Salz a beträgt 11,28 Procent. PELIGOT (*Compt. rend.* 12, 735; auch *J. pr. Chem.* 23, 494).

Essigsaures Uranoxyd-Ammoniak. — Man fügt in der Hitze so lange kohlensaures Ammoniak zum essigsauren Uranoxyd, bis sich eine Uranoxydverbindung abzuscheiden anfängt, löst diese wieder durch Essigsäure auf, und lässt die abgedampfte Lösung zum Krystallisiren erkalten. Ein Ueberschuss von Essigsäure oder von essigsaurem Ammoniak ist eher dienlich, als schädlich. — Oder man fügt zu kochendem essigsauren Uranoxyd so lange kohlensaures Ammoniak, bis alles Oxyd gefällt ist, löst dieses wieder in Essigsäure und erkältet. — Dünne, gelbe, seidenglänzende Nadeln, schwach Lackmus röthend, bei 100° 10,38 Proc. Wasser verlierend, leicht in Wasser löslich und beim Kochen damit nicht zersetzbar. WERTHEIM.

	Krystallisirt		WERTHEIM
NH^4O	26	4,99	
2 U^2O^3	288	55,28	55,14
3 $C^4H^3O^3$	153	29,37	29,62
6 Aq	54	10,36	10,38
$NH^3,C^4H^4O^4+2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]+6Aq$	521	100,00	

Essigsaures Uranoxyd-Kali. — Eben so bereitet. Gelbe quadratische Säulen mit 4 Flächen zugespitzt. *Fig.* 30; e : e jenseits der Axe = 57° 39′; e : r = 151° 10,5′. — Verliert bei 275° sein Wasser, unter gelbrother Färbung. Lässt beim Glühen an der Luft Uranoxydkali. Löst sich leicht in kaltem Wasser, und setzt beim Kochen der Lösung etwas Uranoxyd ab. WERTHEIM.

	Krystallisirt		Wertheim
KO	47,2	9,32	9,22
2 U^2O^3	288	56,89	56,27
3 $C^4H^3O^3$	153	30,23	30,00
Aq	18	3,56	3,74
$C^4H^3KO^4,2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]+2Aq$	506,2	100,00	99,23

Essigsaures Uranoxyd-Natron — Schon früher von Duflos erhalten. Wird wie das Ammoniakdoppelsalz dargestellt. Regelmäfsige Tetraeder, deren Ecken mit den Flächen eines Rhombendodekaeders abgestumpft sind. Wasserfrei. Lässt beim Glühen an der Luft 67,53 Proc. gelbes Uranoxydnatron. Wertheim.

	Krystallisirt		Wertheim
NaO	31,2	6,61	6,44
2 U^2O^3	288	60,99	60,36
3 $C^4H^3O^3$	153	32,40	31,88
$C^4H^3NaO^4,2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]$	472,2	100,00	98,68

Essigsaurer Uranoxyd-Baryt. — Eben so bereitet. Kleine gelbe, leicht in Wasser lösliche Flittern, die bei 275° ihr Wasser unter rothgelber Färbung verlieren, und beim Glühen an der Luft Uranoxydbaryt lassen. Wertheim.

	Krystallisirt		Wertheim
BaO	76,6	13,40	13,48
2 U^2O^3	288	50,38	50,17
3 $C^4H^3O^3$	153	26,77	26,89
6 Aq	54	9,45	9,23
$C^4H^3BaO^4,2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]+6Aq$	571,6	100,00	99,77

Essigsaurer Uranoxyd-Strontian und *-Kalk.* — Krystallisiren undeutlich, lösen sich sehr leicht in Wasser. Wertheim.

Essigsaure Uranoxyd-Bittererde. — Rectanguläre Säulen, mit 4 Flächen des Rhombenoktaeders zugespitzt. Beim Glühen an der Luft bleibt gelbbraune Uranoxyd-Bittererde. Wertheim.

	Krystallisirt		Wertheim
MgO	20	3,75	3,88
2 U^2O^3	288	54,03	53,85
3 $C^4H^3O^3$	153	28,71	28,92
8 Aq	72	13,51	13,82
$C^4H^3MgO^4,2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]+8Aq$	533	100,00	100,47

Essigsaures Manganoxydul. — Die Lösung des kohlensauren Manganoxyduls in kochender wässriger Essigsäure liefert luftbeständige, durchsichtige, blassrothe rhombische Tafeln, an 2 entgegengesetzten Enden zugeschärft, von schrumpfend metallischem Geschmack, 30 Proc. Oxydul haltend, in $3^1/_2$ Th. Wasser und auch in Weingeist löslich. John (*N. Gehl.* 4, 440). — Büschelförmig vereinigte rhombische Säulen, in 3 Th. kaltem Wasser löslich. Klauer (*N. Tr.* 14, 1, 70). Auch in Weingeist löslich. — Lässt sich auch in farblosen Nadeln erhalten. Fromherz (*Schw.* 44, 335).

Die Lösung der *arsenigen Säure* in wässriger Essigsäure liefert beim Abdampfen Krystalle. Bergman (*Opusc.* 2, 295).

Die wässrige Essigsäure löst nur sehr wenig *Antimonoxyd* zu einer Flüssigkeit, welche beim Abdampfen keine Krystalle, sondern eine gelbliche Haut lässt. Wenzel. — Das aus Brechweinstein durch Ammoniak gefällte Antimonoxyd löst sich gar nicht in Essigsäure, selbst nicht in kochender, sehr concentrirter. Lepage (*J. Chim. méd.* 20, 12). — Salzsaures Dreifach-

chlorantimon wird durch concentrirte Essigsäure eben so gut gefällt, wie durch Wasser. R. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 22, 189).

Das *Telluroxydhydrat* löst sich nicht in wässriger Essigsäure. BERZELIUS.

Essigsaures Wismuthoxyd. — Schiefst aus einem warmen Gemisch von salpetersaurem Wismuthoxyd und concentrirtem essigsaurem Kali beim Erkalten in talkartigen Blättchen an. MORVEAU (*Encycl. méthod.*). Die Essigsäure benimmt der salpetersauren Wismuthlösung die Eigenschaft, durch Wasser gefällt zu werden. BERZELIUS (*Lehrb.*).

Essigsaures Zinkoxyd. — Durch Lösen des Metalls, Oxyds oder kohlensauren Oxyds in warmer wässriger Essigsäure, oder durch Fällen des Zinkvitriols durch etwas überschüssigen Bleizucker, worauf man durch das Filtrat so lange Hydrothion leitet, als dieses einen schwarzen und nicht einen weifsen Niederschlag hervorbringt. Dampft man die Lösung in der Wärme ab, so bildet sich eine Salzrinde, welche 1 At. Wasser hält. Beim Erkälten oder beim freiwilligen Verdunsten dagegen erhält man perlglänzende zarte 6seitige Schuppen, 3 At. Wasser haltend, Lackmus röthend. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 63). — Es sind luftbeständige weiche biegsame Blättchen des 2- u. 1-gliedrigen Systems; sehr niedrige schiefe rhombische Säulen. *Fig.* 112. Spaltbar nach i. i : u = 112° 28′; u : u¹ = 67° 24′; i : t = 133° 30′; i : f = 80°; i : h = 75° 30′. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 39).

Die Krystalle schmelzen bei gelindem Erhitzen, verlieren 15 Proc. (2 At.) Wasser nebst etwas Essigsäure. Bei 10 bis 15° werden sie an der Luft durch Verlust von Essigsäure undurchsichtig, und lösen sich nicht mehr ganz in Wasser. SCHINDLER. — Die Krystalle verlieren beim Erwärmen 23 Proc. Wasser, und nehmen dann in völlig feuchter Luft innerhalb 19 Tagen wieder 23,7 Proc. auf. BRANDES. — Die sehr leicht in Wasser löslichen Krystalle schmelzen in ihrem Krystallwasser, und verbrennen auf glühenden Kohlen (oder vor dem Löthrohr) mit Zinkflamme. CHENEVIX.

Das einfach essigsaure Zinkoxyd löst sich leicht in Wasser, und die Lösung wird durch Galläpfeltinctur und vollständig durch Hydrothion gefällt.

	Krystallisirt		SCHINDLER
ZnO	40	33,90	34,0
$C^4H^3O^3$	51	43,22	43,5
3 Aq	27	22,88	22,5
$C^4H^3ZnO^4+3Aq$	118	100,00	100,0

Saures Salz? — Bei der trocknen Destillation liefert das vorher entwässerte einfach saure Salz unter beständigem Kochen kohlensaures Gas, concentrirte Essigsäure, ziemlich viel Aceton nebst Brenzöl und ein dickes Sublimat aus weifsen perlglänzenden Blättern bestehend, während Zinkoxyd, mit wenig Kohle gemengt, bleibt. Das Sublimat raucht an der Luft wegen anhängenden Eisessigs, dessen Geruch es zeigt; beim Erwärmen schmilzt es leicht und sublimirt sich wieder theilweise, aber wegen Verflüchtigung der überschüssigen Essigsäure in geruchlosem Zustande; auch beim Aussetzen an die Luft oder beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung verliert es dieselbe, so dass einfach essigsaures Zinkoxyd bleibt. Also ist es vielleicht *saures Salz* = $C^4H^3ZnO^4,C^4H^4O^4$. Aus der Lösung des trocknen essigsauren Zinkoxyds in heifser concentrirter Essigsäure schiefsen ähnliche glänzende Blätter an. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 34, 220). — Aus der Lösung der Krystalle des neutralen Salzes in concentrirtem Essig krystallisirt wieder dieses, kein zweifach

saures. Denn seine Lösung in Wasser gibt mit wenig kohlensaurem Kali einen bleibenden Niederschlag, und sie wird durch Galläpfeltinctur gefällt, was nicht der Fall ist, wenn man zur Lösung des Salzes noch so viel Essigsäure fügt, wie es enthält. SCHINDLER.

Basisches Salz? — Die Lösung des einfach sauren Salzes löst beim Kochen noch viel Zinkoxyd auf; auch wird sie durch bloſses Abdampfen durch Säureverlust basisch. Sie lässt sich dann nicht mehr zum Krystallisiren bringen, sondern gesteht nach hinreichendem Abdampfen beim Erkalten zu einer Gallerte, die bei der Verdünnung mit Wasser ein sehr basisches Salz als lockeres Pulver absetzt. SCHINDLER.

Essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd. — Wird wie das entsprechende Ammoniaksalz dargestellt. Hellgelbe Krystalle, welche bei 250° unter schmutziggelber Färbung ihr Wasser verlieren, und beim Glühen ein Gemenge von Uranoxyd-Zinkoxyd und Uranoxydoxydul lassen, weil durch die Kohle ein Theil des Zinks reducirt und verflüchtigt wird, und aus deren wässriger Lösung Barytwasser Uranoxyd-Zinkoxyd fällt. WERTHEIM.

	Krystallisirt		WERTHEIM
ZnO	40	7,87	7,79
2 U^2O^3	288	56,70	56,50
3 $C^4H^3O^3$	153	30,12	29,43
3 Aq	27	5,31	5,88
$C^4H^3ZnO^4,2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]+3Aq$	508	100,00	99,60

Essigsaures Kadmiumoxyd. — Kleine, meist sternförmig zusammengehäufte Säulen, ziemlich luftbeständig, leicht in Wasser löslich. STROMEYER. Nicht krystallisirbar, beim Abdampfen eine gallertartige Masse lassend. MEISSNER, JOHN.

Essigsaures Zinnoxydul. — Die kochende Säure löst das Metall nur langsam, unter Wasserstoffgasentwicklung; das Oxydulhydrat leicht; auch bildet sich das Salz beim Zersetzen des salzsauren Zinnoxyduls durch Bleizucker. Die zur Syrupdicke abgedampfte Lösung (mit Weingeist übergossen, BERZELIUS) liefert kleine, feste, wasserhelle Krystalle, LEMERY, MORVEAU; sie zieht begierig Sauerstoff an, und setzt Oxyd ab. HAUSMANN (*Scher. J.* 2, 528).

Bei anhaltender Digestion von Stanniol mit concentrirtem Essig erhält man ohne alle Gasentwicklung eine erst gelbe, dann braune Lösung. Dieselbe hält sich im Finstern, selbst bei Luftzutritt unverändert, so dass daraus reines Oxydulsalz anschieſst. Aber im Sonnenlicht, selbst in damit gefüllten zugeschmolzenen Glasröhren, nur dann langsamer, als an der Luft, wird sie ohne alle Gasentwicklung blasser, endlich nach 2 bis 3 Wochen farblos, und hält jetzt bloſs essigsaures Zinnoxyd, so dass sie mit Goldlösung keinen Purpur mehr erzeugt. N. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 347).

Essigsaures Zinnoxyd. — Beim Abdampfen der Lösung bleibt eine gelbliche gummiartige Masse. WENZEL.

Das *Zweifachchlorzinn* gibt mit *Eisessig* eine krystallische Verbindung. LEWY.

Essigsaures Bleioxyd. — a. *Sechstel.* — 1. Man fällt Bleiessig durch sehr überschüssiges Ammoniak. BERZELIUS (*Ann. Chim.* 94, 298). — Nach PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 65, 239 u. 66, 37) liefert Bleizuckerlösung mit Ammoniak Nadeln des drittelsauren Salzes, und wenn man deren wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich, welches auch das Verhältniss sei, Bleioxydhydrat, und in der Hitze trocknes Oxyd aus.

— Nach LIEBIG (*Chim. org.*) ist jedoch dieses von PAYEN erhaltene Bleioxydhydrat sechstel essigsaures Bleioxyd, welches bei der trocknen Destillation ohne alle Schwärzung Kohlensäure und Aceton entwickelt, und gelbes Oxyd lässt. — Nach BEHRENS (*N. J. Pharm.* 4, 18) liefert Bleizuckerlösung, mit Ammoniak stark übersättigt, vom etwa gefällten kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt, und ins Dunkle gestellt, in einigen Tagen Krystalle, welche 5 At. Bleioxyd auf 1 At. Essigsäure halten.

2. Ueberschüssiges Kali, welches aus der Bleizuckerlösung beim Sieden reines gelbes Bleioxyd fällt, gibt bei allen Temperaturen unter 100° einen weifsen Niederschlag, welcher zwar beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Essigsäure entwickelt, aber bei der trocknen Destillation eine brenzliche Flüssigkeit liefert und ein Gemenge von Oxyd und Metall lässt. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 21, 27).

3. Die Lösung des Bleizuckers, oder auch die der weniger basischen Salze, mit überschüssigem Bleioxyd geschüttelt, oder erhitzt, setzt das $^1/_6$ saure Salz als weifses voluminoses Pulver und Schaum ab. — BASSE (*N. Gehl.* 5, 126) kocht 1 Th. in Wasser gelösten Bleizucker mit 2 Th. Bleiglätte, und DÖBEREINER (*Schw.* 17, 257) die Lösung von 1 At. Bleizucker mit 3 At. Bleioxyd. Schüttelt man die wässrige Lösung des drittelsauren Salzes mit überschüssigem Bleioxyd, so setzt sich dasselbe Salz ab; und die Flüssigkeit hält kaum noch Blei. MITSCHERLICH. — Nach KÜHN soll hierbei kein sechstelsaures Salz entstehen: 10 Th. Bleizucker mit 14 Th. Bleioxyd und 96 Th. heifsem Wasser in verschlossenen Gefäfsen einige Zeit geschüttelt, dann hingestellt, verwandeln sich in 1 Stunde in eine weifse steife Masse, welche, mit Wasser verdünnt, und bei abgehaltener Luft mit ausgekochtem Wasser gewaschen, 8,08 Th. weifsen Satz auf dem Filter lässt, der aber bei der Behandlung mit Schwefelsäure eine Menge von schwefelsaurem Bleioxyd liefert, in welcher sich fast 8,08 Th. Bleioxyd berechnen. Also hält der weifse Satz höchstens eine Spur Essigsäure und ist Bleioxyd mit etwas kohlensaurem Bleioxyd. KÜHN (*Schw.* 61, 236). — Bei dem Verfahren KÜHN's bleiben nach mehrstündiger Digestion blofs 2,84 Th. weifser Satz, welcher mit Schwefelsäure 3,08 schwefelsaures Bleioxyd liefert, worin 2,24 Th. Bleioxyd; also sind die 2,84 Th. weifser Satz kein reines Bleioxyd. Hierbei haben also 10 Th. Bleizucker 14 — 2,24 = 11,76 Th. Bleioxyd gelöst = 190 : 222,4 = 1 At. : 2 At. Also hat sich eine Lösung von drittelsaurem Salz erzeugt. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 124). — Ohne Zweifel bildet sich bei diesem Verhältnisse viel drittelsaures Salz, welches neben dem sechstelsauren den weifsen Satz bildet, aber durch Waschen mit Wasser immer vollständiger ausgezogen wird. Vielleicht war dieses Auswaschen von LIEBIG länger fortgesetzt, so dass sich alles drittelsaure Salz löste und blofs das sechstelsaure blieb; aber um so weniger ist dann zu begreifen, dass KÜHN in dem von Ihm erhaltenen weifsen Satz, der so viel betrug und daher auch viel drittelsaures Salz halten musste, fast 100 Proc. Bleioxyd finden konnte. — Auch WITTSTEIN (*Repert.* 84, 181) läugnet gleich KÜHN das Dasein eines sechstelsauren Salzes.

Kocht man 1 Th. essigsaures Natron mit 3 Th. fein gepulverter Bleiglätte und mit Wasser $^1/_2$ Stunde lang, so wird höchstens $^1/_{66}$ des Natrons in Freiheit gesetzt, und die schwach alkalische Flüssigkeit hält eine Spur Blei. ANTHON (*Repert.* 76, 223). Hierbei entsteht vielleicht etwas sechstel essigsaures Bleioxyd.

Weifses Pulver, nur in kochendem Wasser ein wenig löslich, und daraus in seidenglänzenden Nadeln anschiefsend. Verliert bei 212° im Vacuum 3 Proc. Wasser unter röthlicher Färbung. BERZELIUS. — Zieht die Kohlensäure der Luft begierig an. MITSCHERLICH.

	Krystallisirt		Berzelius
6 PbO	672	89,60	91,3
$C^4H^3O^3$	51	6,80	5,7
3 Aq	27	3,60	3,0
$5PbO,C^4H^3PbO^4+3Aq$	750	100,00	100,0

b. *Drittel.* — 1. Man sättigt wässrigen Bleizucker mit Bleioxyd, und scheidet das drittelsaure Salz aus dem Filtrate ab. — *a.* Man digerirt 1 Th. Bleizucker mit 1,2 Th. Bleiglätte und mit Wasser und mischt das Filtrat mit Weingeist, wäscht den Niederschlag mit Weingeist, trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl, und bewahrt ihn unter Abhaltung aller Kohlensäure. Berzelius (*Ann. Chim.* 94, 299). — *b.* Man kocht 1 Th. Bleizucker mit 2 Th. Bleioxyd und 10 Th. Wasser ½ Stunde und stellt das Filtrat verschlossen hin, welches erst nach 2 Tagen weifse undurchsichtige Puncte absetzt, die sich unter dem Mikroskop aus durchsichtigen Nadeln zusammengesetzt zeigen; noch mehr hiervon erhält man durch Verdunsten des Filtrats unter Abhaltung der Kohlensäure, und noch mehr bei Zusatz von ½ Maafs Weingeist oder besser Holzgeist. Payen.

2. Man fällt Bleizuckerlösung durch Ammoniak. — Bleizuckerlösung, mit Ammoniak übersättigt und filtrirt, setzt nach einigen Stunden glänzende Nadeln des drittelsauren Salzes ab. Fällt man Bleizuckerlösung durch Ammoniak, und bewirkt die Lösung des Niederschlags durch Erhitzen mit mehr Wasser, so setzen sich beim Erkalten dieselben Nadeln ab. Ist der Bleizucker in Weingeist gelöst, so gibt das Ammoniak einen so starken Niederschlag, dass das Gemisch gesteht; er besteht aus mikroskopischen Nadeln, verschwindet beim Erhitzen des Ganzen, und scheidet sich dann beim Erkalten wieder in gröfseren Nadeln aus. Diese Nadeln sind frei von Ammoniak. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 65, 239). — Folgende Bereitungsweise wird von Payen empfohlen: Man mischt 5 Maafs wässrige Bleizuckerlösung, bei 30° gesättigt, mit 5 Maafs durch Kochen von aller Kohlensäure befreitem Wasser, und fügt zu diesem 80° C zeigenden Gemisch das von 1 Maafs wässrigem Ammoniak und 5 Maafs Wasser von 70°. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in vielen feinen Nadeln ab; die Mutterlauge, mit gleichviel Weingeist oder Holzgeist versetzt, liefert noch mehr Krystalle desselben Salzes. — Auch kann man die concentrirte Bleizuckerlösung durch Ammoniak fällen, den aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag mit Wasser kochen und das Filtrat zum Krystallisiren erkalten lassen. — Das Salz schiefst aus einer heifsen Flüssigkeit, welche essigsaures Ammoniak enthält, am schönsten an, daher erhält man nach 2) schönere Nadeln, als nach 1). — Die Krystalle werden bei abgehaltener Luft gewaschen, zwischen Papier ausgedrückt, und im Vacuum getrocknet. Payen.

Feine glänzende durchsichtige Nadeln, welche im Vacuum bei 15° nicht verwittern, aber darin bei 100° ihr 1 At. Wasser verlieren. Payen. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung schmelzen. Die Krystalle lösen sich in 5,56 Th. kochendem Wasser. Hieraus fällt Ammoniak bei jedem Verhältnisse bei Mittelwärme Bleioxydhydrat, in der Siedhitze trocknes Bleioxyd; Gegenwart von essigsaurem Ammoniak hindert diese Fällung. Sie lösen sich auch etwas in wässrigem Holzgeist und Weingeist, auch noch ein wenig in heifsem 97procentigen Holzgeist, aber nicht in 96procentigem Weingeist, und beide Flüssigkeiten bewirken die Abscheidung der Nadeln aus der gesättigten wässrigen Lösung. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 66, 37; auch *J. pr. Chem.* 13, 474). — Das Salz röthet Curcuma und grünt Veilchen, und schmeckt weniger süfs, als der Bleizucker. Es wird durch Kohlensäure rasch zersetzt. Berzelius.

Krystalle bei 15° im Vacuum getr.			PAYEN	BERZELIUS
3 PbO	336	84,85	85,00	86,77
4 C	24	6,06	6,40	
4 H	4	1,01	0,99	
4 O	32	8,08	7,61	
$2PbO,C^4H^3PbO^4+Aq$	396	100,00	100,00	

Nach BERZELIUS ist die Verbindung wasserfrei.

Halb. Die kochende wässrige Lösung von 1 At. Bleizucker vermag 1 At. Bleioxyd zu lösen. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 257). 190 Th. Bleizucker und 95 Th. Bleioxyd lassen bei der Digestion mit Wasser blofs 0,62 Th. unlöslichen Rückstand, aus kohlensaurem Bleioxyd bestehend. Bei einem Ueberschuss von Bleioxyd bleibt ein weifser Satz, und die Lösung hält auch nur 2 At. Oxyd auf 1 At. Säure. KÜHN (*Schw.* 81, 236). vgl. jedoch LIEBIG's entgegengesetzte Angabe (IV, 642).

Man bringt 190 Th. (1 At.) in Wasser gelösten Bleizucker mit 112 Th. (1 At.) durch gelindes Glühen von aller Kohlensäure befreiter und gepulverter Bleiglätte zusammen. — Beim Kochen wird das Gemenge zuerst weifs und dick durch Bildung von viel drittelsaurem Salz, welches sich dann in der Kälte langsam zu halbsaurem löst; bei anhaltendem 3- bis 4stündigen Schütteln in der Kälte entsteht viel weniger weifser Bodensatz, der sich dann auch noch löst. Verfährt man so mit 190 Th. Bleizucker, 112 Th. Bleioxyd und 224 Th. Wasser, so erhält man eine Lösung, die sich nicht filtriren lässt, daher durch 8tägiges Hinstellen und Decanthiren zu klären ist; und welche dann, mit dem doppelten oder vierfachen Maafs Weingeist gemischt, in 1 bis 24 Stunden das halbsaure Salz in Krystallen absetzt. Dampft man die decanthirte Lösung bei abgehaltener Luft ab, so bedeckt sie sich bald mit Salzhäutchen; bei weiterem Abdampfen bei 50° bleibt eine in der Wärme feucht, nach dem Erkalten trocken aussehende Masse, welche 6 Proc. (2 At.) Wasser hält, und welche zwischen 60 bis 70° erst sich erweicht, dann unter Verlust von 2,9 Proc. (1 At.) Wasser trocken und hart wird. Diese verliert dann über 100° alles Wasser. Auch die Krystalle [2 At. Wasser haltend?] verlieren über 100° ihren Glanz und schmelzen dann zu einer weifsen matten Salzmasse. SCHINDLER.

Der bei 50° abgedampften Masse (2 At. Wasser haltend) lässt sich durch Weingeist das etwa beigemischte zweidrittelsaure Salz leicht entziehen. Entwässert man sie zuvor und behandelt sie dann im gepulverten Zustande mit Weingeist, so geht das Gemenge milchig durchs Filter; erhitzt man es jedoch zum Kochen, so zeigt sich wieder krystallisches Ansehen des ungelöst bleibenden halbsauren Salzes, und die Filtration erfolgt leicht. SCHINDLER.

Die concentrirte wässrige Lösung bewirkt starkes Aufschwellen des Filterpapiers (so wie auch der Oberhaut) und geht nicht hindurch; aber die Lösung von 1 Th. Salz in 1½ Th. Wasser filtrirt sich sehr leicht. — Dieses Salz, so wie das zweidrittelsaure, gibt mit vielen flüchtigen und fetten Oelen gelbe, gelbrothe und rothe Färbungen. R. SCHINDLER (*N. Br. Arch.* 41, 129).

THÉNARD (*A. Gehl.* 1, 335) erhielt dasselbe Salz in Krystallblättchen aus der durch Kochen von 2 Th. Bleizucker mit 3 Th. Bleioxyd erhaltenen Flüssigkeit.

	Bei 100° getr.		Schindler		Bei 70 getr.		Schindl.
2PbO	224	81,46	81,22	2PbO	224	78,87	78,62
$C^4H^3O^3$	51	18,54	18.69	$C^4H^3O^3$	51	17,96	18,11
				Aq	9	3,17	
$PbO,C^4H^3PbO^4$	275	100,00	99,91	+ Aq	284	100,00	

	Unter 50° getr.		Schindler	Thénard Krystallisirt
2PbO	224	76,45	75,88	78
$C^4H^3O^3$	51	17,41	17,49	17
2Aq	18	6,14		5
$PbO,C^4H^3PbO^4+2Aq$	293	100,00		100

Payen scheint das Dasein eines halbsauren Salzes nicht anzunehmen, da Er dessen nicht erwähnt.

Der *Bleiessig, Acetum Saturni* s. *Lythargyri*, und im concentrirten Zustande das *Bleiextract, Extractum Saturni*, ist, wenn er nach den gewöhnlichen Vorschriften bereitet wird, als eine wässrige Lösung des halbessigsauren Bleioxyds zu betrachten, welche je nach dem Verhältnisse, in welchem man das Bleioxyd mit der Essigsäure oder dem Bleizucker zusammenbringt, auch drittel- oder zweidrittel-essigsaures Bleioxyd beigemischt enthalten kann.

Als Bleioxyd dient bei der Bereitung gewöhnlich feingepulverte Bleiglätte. Da diese Kupfer zu enthalten pflegt, so liefert sie einen kupferhaltigen Bleiessig. Dieses wird beseitigt, wenn man entweder der Bleiglätte, auf welche die Essigsäure haltende Flüssigkeit wirkt, dünnes Bleiblech oder Bleifeile zusetzt, wodurch wenigstens das meiste Kupfer reducirt wird; oder wenn man nach Bischof die Glätte zuvor durch eintägiges Hinstellen und Schütteln mit der Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welches $^1/_{10}$ der Glätte beträgt, Filtriren und Waschen vom Kupfer befreit (II, 103). — Durch gelindes Glühen wird die Bleiglätte von aller Kohlensäure befreit.

Sonst kochte man rohen oder destillirten Essig mit überschüssiger Bleiglätte ein und filtrirte. Jetzt wird die wässrige Lösung des Bleizuckers mit der Glätte mehr oder weniger gesättigt, theils durch kaltes oder warmes Zusammenstellen und öfteres Schütteln in einer verschlossenen Flasche, theils durch Kochen, oder allmäliges Eintragen der Glätte in die heifse Bleizuckerlösung.

Nimmt man nach der *Pharm. Badensis* auf 190 Th. (1 At.) Bleizucker 222 Th. (2 At.) Oxyd, so bleibt viel weifser Satz von sechstelsaurem Salz ungelöst, und das Filtrat gibt mit absolutem Weingeist einen starken Niederschlag, und hält auf 1 At. Essigsäure nur 2 At. Bleioxyd. — Bei 190 Th. (1 At.) Bleizucker auf 95 Th. ($^6/_7$ At.) Oxyd, nach der *Pharm. Boruss.*, bleibt weniger weifser Satz ungelöst. Der so erhaltene Bleiessig hält halbessigsaures Bleioxyd mit etwas zweidrittelsaurem. — Bei 190 Th. (1 At.) Bleizucker auf 63 Th. (etwas über $^1/_2$ At.) Oxyd, nach der *Pharm. Bavar.* und *Gallica*, bleibt sehr wenig weifser Satz. Dieser Bleiessig besteht gröfstentheils aus zweidrittel-essigsaurem Bleioxyd, lässt sich mit gleichviel absolutem Weingeist ohne Fällung mischen, und vermag noch mehr Bleioxyd zu lösen. J. A. Buchner (*Repert.* 81, 296).

Die Lösung von 3 Th. Bleizucker in 15 Th. Wasser hat 1,111 spec. Gew.; löst man darin (nach *Pharm. Bavar.*) 1 Th. Bleioxyd bei 25° unter Schütteln, so ist das spec. Gew. der decanthirten Flüssigkeit = 1,155; bei $2^1/_2$ Th. Oxyd (nach *Pharm. Boruss.*) ist es = 1,170: bei 3,5 Th. Oxyd (nach *Pharm. Badens.*) ist es = 1,232; und bei 4,5 Th. Oxyd (nach Dumas) entsteht ein dicker Brei. Trautwein (*Repert.* 81, 296).

Nach allem Diesen treten jetzt Buchner und Berzelius (*Jahresber.* 24, 222) der Ansicht von Döbereiner (*Schw.* 17, 257) bei, dass zur Bereitung des Bleiessigs das Verhältniss von 190 Th. (1 At.) Bleizucker und 112 Th. (1 At.) Bleioxyd (oder etwa das von 2 : 1) das dienlichste ist, da bei mehr Bleioxyd schwierig lösliche basische Salze entstehen.

Der Bleiessig ist eine farblose oder zufällig gelbliche Flüssigkeit von einem bei stärkerem Eindampfen bis über 1,28 steigenden spec. Gewicht. Er röthet Curcuma nach kurzer Zeit, wird durch die Kohlensäure gefällt, bis

ein sehr saures Salz in der Lösung übrig ist, und trübt sich daher selbst mit destillirtem Wasser, falls es nicht durch Auskochen von der Kohlensäure befreit wurde. — Im Sonnenlichte [durch Zersetzung von Essigsäure?) setzt der Bleiessig kohlensaures Bleioxyd ab. J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* 6, 126).

Zweidrittel. — 1. Man erhitzt entwässerten Bleizucker, bis er schmilzt, und dann bei fortgesetztem stärkeren Erhitzen unter Kochen $^1/_3$ seiner Säure (in zersetzter Gestalt) entwickelt, und plötzlich zu einer grauweifsen Masse des zweidrittelsauren Salzes erstarrt. MATTEUCCI (*J. Chim. méd.* 7, 419). — Die Lösung dieses Rückstands in Wasser, bei abgehaltener Luft zu Syrupdicke abgedampft, liefert das Salz nach einiger Zeit in perlglänzenden Blättern krystallisirt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 29, 63). — 2. Man digerirt die wässrige Lösung von 190 Th. (1 At.) Bleizucker mit 56 Th. ($^1/_2$ At.) feingepulvertem Kohlensäure-freien Bleioxyd bis zur Lösung, und verdunstet das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl zum Krystallisiren. — 3. Man dampft die Lösung von 396 Th. (1 At.) drittelsaurem Salz und höchstens 190 Th. (1 At.) Bleizucker rasch und stark ab, lässt sie in einer verschlossenen Flasche abkühlen, befreit nach 4 Tagen die erzeugten Krystalle durch eine Presse von der syrupartigen Mutterlauge, trocknet sie zwischen Papier, dann nach dem Pulvern im Vacuum bei 100°, reinigt sie durch Lösen in absolutem Weingeist und Filtriren vom etwa im Ueberschuss vorhandenen drittelsauren [oder halbsauren?] Salz und dampft zum Krystallisiren ab. PAYEN.

Im trocknen Zustande schmutzig weifse amorphe Masse, welche bei starkem Erhitzen Aceton mit viel Kohlensäure entwickelt. MATTEUCCI. Weifse, porose Masse. WÖHLER. Im gewässerten krystallisirten Zustande wasserhelle glänzende 6seitige Tafeln und Blätter, alkalisch reagirend, luftbeständiger als Bleizucker, im Vacuum über Vitriolöl weder Wasser, noch Säure verlierend, und in der Hitze erst nach dem Verlust des Wassers schmelzend. PAYEN.

Die Krystalle lösen sich bei 12,75° in 0,9 Th. Wasser, also reichlicher als Bleizucker. Die Lösung vermag sowohl das drittel- als das einfach-saure Salz zu lösen, wodurch sie Syrupdicke erhält, und ihre Krystallisirbarkeit verliert. Die kalt gesättigte Lösung liefert mit einigen Tropfen Essigsäure Krystalle von Bleizucker, und sie bildet bei der Digestion mit Bleioxyd drittelsaures Salz. Kohlensäure fällt aus ihr kohlensaures Bleioxyd. Weniger Ammoniak schlägt aus ihr drittelsaures Salz nieder; mehr Ammoniak fällt Bleioxydhydrat, oder in der Hitze trocknes Bleioxyd. PAYEN.

In Weingeist lösen sich die Krystalle schwieriger als in Wasser, aber leichter, als der Bleizucker, und die kalt gesättigte wässrige Lösung wird durch ein gleiches Volum Weingeist nicht gefällt. Auch krystallisirt das Salz schöner aus heifsem, schwach gewässertem Weingeist, als aus Wasser. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 37; auch *J. pr. Chem.* 13, 474).

Nach R. SCHINDLER (*N. Br. Arch.* 41, 129) liefert die gesättigte wässrige Lösung, mit ihrem halben bis doppelten Volum Weingeist gemischt, das Salz in perlglänzenden Blättern, welche 2 At. Wasser

halten, bei 90° unter Verlust von 2 Proc. (1 At.) Wasser schmelzen, und beim Erkalten zu einem farblosen Gummi erstarren, welches bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung des zweiten Atoms Wasser zu einer weifsen Salzmasse wird.

	Entwässert			Krystallisirt		PAYEN	SCHINDL.
3 PbO	336	76,71	3 PbO	336	75,17	74,91	73,34
2 $C^4H^3O^3$	102	23,29	2 $C^4H^3O^3$	102	22,82		22,60
			Aq	9	2,01		
$PbO,2(C^4H^3PbO^4)$	438	100,00	+Aq	447	100,00		

Wegen der basisch essigsauren Bleisalze vgl. noch WITTSTEIN (*Repert.* 84, 181).

Einfach. — *Bleizucker, Saccharum Saturni.* Wird im Grofsen dargestellt, indem man destillirten Wein- oder Frucht-Essig, oder gereinigten Holzessig auf Bleioxyd oder, unter Luftzutritt, auf Blei wirken lässt. — Man leitet den Essigdampf unter Bleiglätte, bis sie sich zur neutralen Verbindung gelöst hat, wobei ein Theil des Wassers verdunstet, und lässt die gebildete Flüssigkeit ohne weiteres Abdampfen zum Krystallisiren erkalten. GENTELE. — Oder man erwärmt den Essig im Kupferkessel mit einigen Bleiplatten, welche galvanisch die Lösung des Kupfers hindern und das sich aus der Glätte lösende Kupfer fällen, trägt Bleiglätte, unreines Bleiweifs u. s. w. in dem Verhältnisse ein, dass Bleiessig entsteht, decanthirt, dampft ab, setzt so viel Essig hinzu, dass die Flüssigkeit Lackmus röthet, seiht durch einen Spitzbeutel und lässt krystallisiren. Die Mutterlauge, abgedampft und mit Essig versetzt, liefert noch mehr Krystalle, und so noch einigemal. 1 Th. Glätte liefert gegen 1½ Th. Bleizucker. MITSCHERLICH. — Oder man übergiefst verkleinertes Blei in Kübeln mit starkem destillirten Essig, lässt diesen bald wieder auf einen zweiten, dritten u. s. w. mit Blei gefüllten Kübel ab, dann wieder auf den ersten, dessen Blei Zeit hatte, sich an der Luft zu oxydiren, und mit der anhängenden Essigsäure Bleizucker zu bilden, dann wieder auf den zweiten u. s. w., bis der Essig hinreichend mit Oxyd gesättigt ist. BÉRARD. Kurz, wie bei der Bereitung des Kupfervitriols (III, 399). — Oder man setzt verkleinertes Blei, in flachen Schalen zur Hälfte mit destillirtem Essig übergossen, unter öfterem Umwenden längere Zeit der Luft aus.

Die käuflichen Krystalle, welchen kohlensaures Bleioxyd und oft auch braune Materie anhängt, werden durch Lösen in heifsem Wasser, welches mit wenig destillirtem Essig versetzt ist, Filtriren und Erkälten zum Krystallisiren gereinigt.

Befreit man sie von ihrem Krystallwasser im Vacuum über Vitriolöl, BERZELIUS, oder durch gelindes Schmelzen unter fortwährendem Umrühren, MITSCHERLICH, oder durch Erhitzen in der Retorte bis über 100°, MATTEUCCI, so bleibt das trockne Salz als eine weifse staubige oder feste Masse, welche, bis zum Schmelzen erhitzt, dann abgekühlt, bei 192° zu einer grob krystallischen Masse erstarrt, und nach PAYEN durch Lösen in kochendem absoluten Weingeist und Erkälten in wasserfreien 6seitigen Tafeln erhalten werden kann.

Der entwässerte Bleizucker, in einer Retorte erhitzt, verwandelt sich bei 280° vollständig in eine klare Flüssigkeit, kocht einige Zeit unter Entwicklung von Essigsäure und wenig Aceton, färbt sich bräunlich, und erstarrt bei allmälig auf 656° [?] gesteigerter Hitze plötzlich zu einer schmutzig weifsen krystallischen Masse von zweidrittel-essigsaurem Bleioxyd, welches hierauf bei noch stärkerem Erhitzen die übrigen ⅔ At. Essigsäure in Gestalt von Aceton und Koh-

lensäure verliert. MATTEUCCI (*J. Chim. méd.* 7, 419; Ausz. *Schw.* 63, 236). Nicht Essigsäure mit wenig Aceton entwickelt sich bei der Umwandlung in drittelsaures Salz, sondern Aceton und Kohlensäure. $6C^4H^3PbO^4 = 2(PbO,2C^4H^3PbO^4) + C^6H^6O^2 + 2CO^2$. Dem Rückstand ist etwas kohlensaures Bleioxyd als secundäres Product beigemengt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 29, 63). — Schon vor MATTEUCCI hatte DÖBEREINER (*Schw.* 17, 256) angegeben, dass 100 Th. entwässerter Bleizucker bei der trocknen Destillation unter Kochen Essigsäure und Aceton entwickeln, und nach einiger Zeit in eine porose Masse von basischem Salz, 85,84 Th. betragend, verwandelt werden; diese zerfällt dann bei stärkerem Erhitzen in kohlensaures und Sumpf-Gas, in Aceton mit wenig Essigsäure und in einen 66,02 Th. betragenden lockeren grauen Rückstand, der unter dem Polirstein Metallglanz erhält, und aus 63,78 Th. Blei und 2,24 Th. Kohle besteht. — An der Luft erhitzt, kommt das trockne Salz ebenfalls in feurigen Fluss und erstarrt dann, worauf es zu einem Gemenge von Bleioxyd und Metallkugeln zerfällt. Mit Bleizuckerlösung oder mit Bleiessig getränktes, dann getrocknetes Papier verbrennt beim Anzünden wie Zunder.

Im Vacuum entwässert			BERZELIUS	PAYEN
PbO	112	68,71	68,52	68,87
4 C	24	14,72	14,75	14,38
3 H	3	1,85	1,99	1,86
3 O	24	14,72	14,74	14,89
$C^4H^3PbO^4$	163	100,00	100,00	100,00

Aus der wässrigen Lösung schiefst das Salz mit 3 At. Wasser in den Krystallen an, in welchen es im gemeinen Leben vorkommt. Auch aus der Lösung in verdünntem Weingeist krystallisirt das zuvor entwässerte Salz mit 3 At. Wasser. PAYEN. — Wasserhelle Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 106; spaltbar nach t und i. $u : u^1 = 128^\circ$; $u : t = 116^\circ$; $i : u = 98^\circ 30'$; $i : t = 109^\circ 32'$. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 374). Nach MITSCHERLICH isomorph mit dem essigsauren Baryt und Strontian. — Von 2,575 spec. Gew. THOMSON. — Schmeckt schrumpfend süfs. Grünt Veilchen, MORVEAU. Selbst wenn man durch die wässrige Lösung so lange kohlensaures Gas leitet, dass sie Lackmus röthet, grünt sie Veilchen; nur die aus einer sehr sauren Lösung erhaltenen Krystalle röthen Lackmus. WALCHNER.

Mit Krystallwasser			BERZEL.	THÉN.	DÖBEREIN.	THOMSON a	THOMSON b
PbO	112	58,95	58,71	58	62	59,26	59
$C^4H^3O^3$	51	26,84	26,97	26	28	26,46	22
3 Aq	27	14,21	14,32	16	10	14,28	19
$C^4H^3PbO^4+3Aq$	190	100,00	100,00	100	100	100,00	100

BERZELIUS (*Ann. Chim.* 94, 298). THÉNARD (*A. Gehl.* 1, 335). DÖBEREINER (*Schw.* 17, 256). — THOMSON (*Ann. Phil.* 14, 382; 18, 142) hält das Salz a für den eigentlichen Bleizucker; das Salz b [dessen von Ihm beschriebene Krystalle jedoch völlig mit denen des Bleizuckers übereinkommen] für ein besonderes Salz $= PbO,4C^4H^3PbO^4 + 19Aq$.

Der krystallisirte Bleizucker verwittert etwas in trockner warmer Luft durch Verlust von Wasser und Essigsäure und Anziehung von Kohlensäure. Ist die Luft nicht völlig mit Wasserdampf gesättigt, so wird keine Kohlensäure aufgenommen, wenn auch Essigsäure verdunstet. HOCHSTEDTER (*J. pr. Chem.* 26, 338). Im Vacuum über Vitriolöl oder über 40° an der Luft verliert er alles Wasser. Selbst bei 0° verlieren die Krystalle im Vacuum über Vitriolöl in 8 Tagen alles Wasser, keine Säure; bei 22° sind sie in 48 Stunden völlig entwässert, und verlieren dann bei längerem Verweilen im Vacuum auch ein wenig Säure. PAYEN. — Absoluter Weingeist, öfters erneuert, entzieht den Krystallen alles Wasser, so dass

der Rückstand, in frischem kochenden absoluten Weingeist gelöst, beim Erkalten Krystalle des wasserfreien Salzes liefert. Payen. — Das gewässerte Salz schmilzt bei 75,5°, Matteucci, und erstarrt dann beim Erkalten erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Masse. Marx (*J. pr. Chem.* 22, 143). Bei allmälig über 100° steigender Hitze verliert es unter Kochen sein Wasser (ohne Säure) und erstarrt dann bei dieser Hitze zu trocknem Salz. Matteucci. — Beim Kochen der wässrigen Lösung entweicht mit dem Wasser etwas Essigsäure. Völckel (*Pogg.* 58, 141). An der Luft zerfällt die Lösung in verdunstende Essigsäure und niederfallendes kohlensaures Bleioxyd. Hochstedter. vgl. Denot (*J. Pharm.* 20, 8). — Kohlensaures Gas fällt aus der wässrigen Lösung das meiste Bleioxyd als kohlensaures, so dass in der Flüssigkeit eine um so kleinere Menge von Oxyd gelöst bleibt, je verdünnter sie ist. Die Lösung von 100 Th. Bleizucker in [wieviel?] Wasser setzt beim Durchleiten der Kohlensäure 45,65 Th. Oxyd ab, in Gestalt von 54,68 Th. kohlensaurem Salz, welches frei von Essigsäure ist, also bleiben blofs 13,3 Th. Oxyd in der Flüssigkeit gelöst; diese löst, so lange sie mit Kohlensäure beladen ist, kein kohlensaures Bleioxyd auf, aber wohl nach deren Austreibung; bei ihrer Destillation geht Essigsäure über, und die rückständige, nur noch schwach Lackmus röthende Flüssigkeit wird durch Kohlensäure aufs Neue gefällt. Walchner (*Schw.* 48, 257). — Sind 100 Th. Bleizucker in 500 Th. Wasser gelöst, so fällt kohlensaures Gas blofs 15,98 Th. Bleioxyd (in Gestalt von kohlensaurem); aber bei 1300 Th. Wasser werden 39,64, bei 2100 Th. Wasser werden 38,87 und bei 3000 Th. Wasser werden 40,54 Th. Oxyd gefällt; wenn also das Wasser mehr als das 13fache vom Bleizucker beträgt, scheint die Menge des durch Kohlensäure fällbaren Bleioxyds nicht merklich zuzunehmen. Eben so lösen 100 Th. mäfsig starke Essigsäure mit überschüssigem kohlensauren Bleioxyd kalt hingestellt, 29,32 Th. Oxyd; wenn sie aber mit 800 Th. Wasser verdünnt ist, blofs 20,02 und bei 1600 Th. Wasser blofs 16,26 Th. Oxyd. G. Bischof (*J. pr. Chem.* 7, 181).

Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 8 bis 16 Th. Wasser wird bei Abhaltung aller Kohlensäure durch Ammoniak, Barytwasser oder Kalkwasser nicht gefällt. Bucholz (*A. Gehl.* 5, 254). — Tröpfelt man Bleizuckerlösung in sehr überschüssiges Ammoniak, so fällt in der Kälte weifses Bleioxydhydrat nieder, in der Hitze theils dieses, theils krystallisirtes wasserfreies Oxyd; wird 1 Th. bei 22° gesättigte wässrige Bleizuckerlösung mit 2 Th. Wasser gemischt, und hierzu so lange Ammoniak getröpfelt, bis das Gemisch schwach nach Ammoniak riecht, so bleibt es klar, setzt aber nach einigen Stunden drittel essigsaures Bleioxyd ab. Payen.

Schwefelsaures Kali fällt aus der Bleizuckerlösung eine lose Verbindung von schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Kali. Trommsdorff (IV, 630). — Gegenwart von Gummi erschwert die Fällung durch schwefelsaure Salze. Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 3000 Th. Wasser wird durch schwefelsaures Natron gefällt; hält aber das Wasser zugleich $^1/_{50}$ seines Gewichts an Gummi gelöst, so zeigt sich der Niederschlag erst bei 1000 Th. Wasser auf 1 Th. Bleizucker; und wenn das Wasser $^1/_{30}$ Gummi enthält, auch nicht bei diesem Verhältnisse, selbst nicht bei längerem Hinstellen und Kochen; aber wenige Tropfen Salpeter-, Salz- oder Schwefel-Säure bewirken dann die Fällung. Walcker (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 376). — Die Lösung von 1 Th. Aetzsublimat in 100 Th. Wasser wird durch wenig Bleizucker nicht getrübt, aber durch Bleiessig stark gefällt. Büchner (*Br. Arch.* 19, 270). Der Niederschlag ist wohl

Bleioxyd-Chlorblei. Es lässt sich hierdurch leicht erkennen, ob dem Bleizucker ein basisches essigsaures Bleisalz beigemischt ist.

Der Bleizucker löst sich in 1 Th. Wasser von 40°, WENZEL, und ungefähr in $^1/_2$ Th. kochendem. Fügt man zu der bei 22° gesättigten Lösung ein gleiches Maafs 95-procentigen Weingeist, so setzt das klare Gemisch nach einigen Tagen schöne Säulen ab; erscheinen diese nicht, so bildet sich jetzt beim Schütteln sogleich ein krystallischer Niederschlag. PAYEN. — Der Bleizucker löst sich ziemlich leicht in Weingeist. Aether fällt ihn hieraus als Krystallpulver. DÖBEREINER. Aus der gesättigten Lösung in Weingeist von 0,828 spec. Gew. wird der Bleizucker auch durch absoluten Weingeist, einem Theil nach, krystallisch gefällt. REICHENBACH (*Schw.* 62, 145).

Mennige löst sich reichlich als solche in concentrirtem Essig zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich im Verschlossenen hält, aber an der Luft, oder beim Verdunsten, oder beim Verdünnen mit Wasser braunes Hyperoxyd absetzt. N. FISCHER (*Schw.* 53, 124). [Es ist hierzu Eisessig nöthig. Bleihyperoxyd löst sich weder in Eisessig, noch in concentrirtem Essig.]

Essigsaures Uranoxyd-Bleioxyd. — Die Lösung von 1 Th. Bleizucker und etwas mehr essigsaurem Uranoxyd in Essigsäure-haltendem Wasser, ziemlich stark abgedampft, liefert blassgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, welche bei 275° ihr Krystallwasser verlieren, beim Glühen an der Luft braunes Uranoxyd-Bleioxyd lassen, und sich leicht in Wasser lösen. WERTHEIM.

	Krystallisirt		WERTHEIM
PbO	112	27,18	27,14
U^2O^3	144	34,95	34,93
2 $C^4H^3O^3$	102	24,76	24,94
6 Aq	54	13,11	13,01
$C^4H^3PbO^4,C^4H^3(U^2O^2)O^4+6Aq$	412	100,00	100,02

Essigsaures Eisenoxydul. — Durch Lösen des Eisens oder Schwefeleisens in warmem concentrirten Essig bei abgehaltener Luft. Die concentrirte Lösung liefert beim Erkalten kleine, grüne, süfslich schrumpfende Säulen. H. DAVY. — Die Lösung, nöthigenfalls vom Eisenoxyd durch Hydrothion, unter Zusatz von überschüssiger Essigsäure, befreit, und in einer Retorte abgedampft, gesteht beim Erkalten zu einer sehr blassgrünen Masse, aus seidenglänzenden zarten Nadeln bestehend. LIEBIG (*Chim. org.*). — Das gelöste Salz oxydirt sich schnell an der Luft, und bedeckt sich mit niederfallenden Häuten von Eisenoxydsalz. WENZEL. Dieselben sind dunkelbraun, krystallisch und völlig in Wasser löslich.

Die Angabe MATTEUCCI's (*Ann. Chim. Phys.* 52, 136), dass das wässrige essigsaure Eisenoxydul durch Zusatz von essigsaurem Baryt vor der Fällung durch Ammoniak geschützt werde, fand ich nicht bestätigt. Allerdings bleibt ein Theil des Oxyduls gelöst, wie dies aber bei der Fällung durch Ammoniak immer der Fall ist. (III, 179.)

Essigsaures Eisenoxyd. — a. *Ueberbasisch.* — Fällt beim Kochen der verdünnten Lösungen von *b* oder *c* in braungelben Flokken nieder, die sich nach DUFLOS nicht wieder in concentrirtem Essig lösen.

b. *Einfach.* — 1. Hierher gehört wahrscheinlich der dunkelbraune krystallische Niederschlag, welchen essigsaures Eisenoxydul an der Luft absetzt, und der sich in Wasser völlig löst.

2. Man sättigt kalten concentrirten Essig mit noch feuchtem Eisenoxydhydrat. — Das Oxydhydrat ist in gewissen Zuständen nicht oder nur wenig in concentrirtem Essig löslich. — Nach TRAUTWEIN muss es 3fach gewässert sein, $= 3Aq,Fe^2O^3$, wenn es sich reichlich lösen soll. — Nach JANSSEN darf es aus der salzsauren oder schwefelsauren Lösung weder durch zu wenig ätzendes oder kohlensaures Alkali gefällt werden, noch durch zu viel, weil im erstern Falle basisch salzsaures oder schwefelsaures Eisenoxyd, im letztern eine Verbindung des Hydrats mit Alkali niederfällt, welche beide wenig in Essigsäure löslich sind. Hierauf gründen sich folgende Weisen, ein leicht lösliches Hydrat zu bereiten:

a. Man vermischt 6 Th. wässriges Anderthalbchloreisen von 1,545 spec. Gew. (1 Th. Eisen haltend) mit 90 Th. Wasser; ferner 9 Th. wässriges Kali von 1,333 spec. Gew. mit 135 Th. Wasser, versetzt dann die Eisenlösung mit genau $^2/_3$ der Kalilösung und stellt das Gemenge unter Schütteln 1 Tag lang hin, bis der hellbraungelbe Niederschlag sich wieder zu einer klaren dunkelbraunrothen Flüssigkeit gelöst hat, und setzt dann erst vom letzten Drittel der Kalilösung den gröfseren Theil hinzu, jedoch nur so lange, bis die Fällung eben vollständig ist. Das gewaschene und ausgepresste Hydrat, 3 bis 6 Th. betragend, ist schon in $3^1/_2$ Th. Essigsäure von 1,05 bis 1,055 löslich. Man fügt die Säure nach und nach zum Hydrat, unter fleifsigem Reiben in einer Schale, und stellt dann das Gemenge in einem öfters zu schüttelnden Glase hin, bis es sich nach 24 Stunden bei Mittelwärme in eine klare Lösung verwandelt hat, die nun noch durch feines Leinen zu seihen ist. Hatte man das Eisenoxydhydrat und den concentrirten Essig vor dem Zusammenreiben mit so viel Wasser versetzt, dass die Lösung 12 Th. beträgt, so ist ihr spec. Gew. 1,13 bis 1,135. TRAUTWEIN (*Repert.* 81, 1).

b. Man fällt in kalten concentrirten Lösungen 1 At. Anderthalbchloreisen genau durch 3 At. kohlensaures Alkali [z. B. 268 Th. 12fachgewässertes Anderthalbchloreisen durch 430 Th. 10fachgewässertes kohlensaures Natron]; die Eisenlösung wird unter schnellem Umschütteln zur alkalischen gefügt, und der Niederschlag sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen. Der von 100 Th. Eisen erhaltene Niederschlag braucht 237 Th. Essigsäure von 1,045 spec. Gew. zur völligen Lösung. — [Da die Essigsäure von 1,045 spec. Gew. nach (IV, 626) 34 Proc. Eisessig hält, so halten 237 Th. derselben 80,58 Eisessig. Diese lösen 100 Th. Eisen in Gestalt von 143 Th. Oxyd; 143 : 80,58 = 80 : 45,06; hiernach wären 80 Th. (1 At.) Eisenoxyd in 45,06 Th. ($^3/_4$ At.) Eisessig löslich, oder 4 At. Oxyd in 3 At. Eisessig.] — War das Eisenoxyd durch zweifachkohlensaures Alkali gefällt, so hält sich die dunkelbraunrothe Lösung beim Aufbewahren; war sie aber durch ätzendes oder einfachkohlensaures Kali gefällt, so trübt sie sich in wenigen Tagen und gesteht zu einer steifen Gallerte, was jedoch nicht von Kieselerde herrührt, sondern von einem Rückhalt an Alkali, welches sich als essigsaures löst und die Ausscheidung eines basischeren essigsauren Eisenoxyds bewirkt. Bei der Fällung des salzsauren Eisenoxyds durch zweifachkohlensaures Kali oder Natron oder anderthalbkohlensaures Ammoniak ist jedoch der Niederschlag Kohlensäure-haltig, und löst sich daher nur beim Erwärmen in concentrirtem Essig, womit er eine steife Gallerte bildet, die erst nach dem Entweichen der Kohlensäure flüssig wird; bei zu starkem Erhitzen scheidet sich jedoch Eisenoxyd ab, welches sich erst in einem Ueberschuss von concentrirtem Essig wieder löst. Heifs gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich nur wenig in Essigsäure. JANSSEN (*Ann. Pharm.* 29, 193).

c. Man fällt die heifs bereitete Lösung von 1 Th. Eisen in 15 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. durch die wässrige Lösung von 8 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron, wäscht den Niederschlag mit warmem Wasser gut aus, presst ihn in der Presse aus, digerirt den 3,6 bis 4 Th. betragenden Kuchen mit 17 Th. Essigsäure von 1,045 spec. Gew. und filtrirt vom Ungelö-

ten ab. Hierbei ist das Oxydhydrat etwas überschüssig, und die Sättigung daher vollständig. Das Filtrat hält 80 Th. (1 At.) Eisenoxyd auf 63,2 Th. (wenig über 1 At.) Eisessig. BETTE (*Ann. Pharm.* 33, 136).

d. Man fällt 6 Th. wässriges Anderthalbchloreisen von 1,5 spec. Gew., mit 6 Th. Wasser verdünnt, durch die Lösung von 9 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in 20 Th. Wasser, bringt den gewaschenen Niederschlag auf einen Ziegelstein, bis sein Gewicht bis auf ungefähr 8 Th. abgenommen hat, und stellt ihn mit 4 Th. concentrirtem Essig unter Umrühren bis zu erfolgter Lösung zusammen. DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 308).

e. SCHWEINSBERG (*Mag. Pharm.* 33, 48) fällt verdünntes Anderthalbchloreisen genau in dem Verhältnisse durch Aetznatron, dass die Flüssigkeit weder auf Lackmus, noch auf Curcuma wirkt, wäscht den Niederschlag mit heifsem oder kaltem Wasser schnell aus, weil er bei längerem Zusammenstehen mit der Flüssigkeit an Löslichkeit sehr verliert, presst ihn so oft zwischen Fliefspapier aus, als dieses noch feucht wird, lässt ihn an warmer Luft noch etwas trocknen, und löst ihn bei 25 bis 37° in concentrirtem Essig.

Die dunkelrothbraune Lösung wird durch Zusatz von essigsaurem Kali, je nach dessen Menge, sogleich oder nach einiger Zeit gallertartig und gibt einen Niederschlag, der sich in reinem Wasser wieder löst; um das gallertartige Gemisch wieder flüssig zu machen, ist viel concentrirter Essig nöthig. JANSSEN. — Bei starker Verdünnung mit Wasser zerfällt die Lösung in niederfallendes Oxyd [überbasisches Salz?] und verdünnte Essigsäure. WETZLAR (*Schw.* 50, 107). Diese Fällung wird durch Kochen befördert.

c. *Dreifach.* — Man fällt Bleizucker oder essigsauren Baryt durch dreifachschwefelsaures Eisenoxyd im richtigen Verhältniss und filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd oder Baryt ab; oder man fügt nach PAGENSTECHER (*Repert.* 73, 38) zur Lösung von 18 Th. essigsaurem Kali in 28 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. und 6 Th. Wasser 17 Th. höchst trocknes dreifachschwefelsaures Eisenoxyd, digerirt 3 Tage lang unter öfterem Schütteln, seiht unter Auspressen durch Leinen, und filtrirt. — Die dunkelrothbraune Lösung gleicht der vorigen, und wird ebenfalls durch Verdünnen und Kochen gefällt, so dass das farblose Filtrat frei von Eisen ist. Dasselbe tritt ein, wenn man schwefelsaures Eisenoxyd oder ein anderes Eisenoxydsalz mit essigsaurem Kali versetzt und das dunkelrothbraune Gemisch mit Wasser verdünnt und zum anfangenden Kochen erhitzt. BARKER (*Phil. Mag. J.* 7, 407; auch *J. pr. Chem.* 7, 146). Hierauf gründet sich eine Methode, das in Gestalt von Oxyd vorhandene Eisen von andern zugleich gelösten Metallen zu scheiden. — Das essigsaure Eisenoxyd ist mit Weingeist mischbar.

Essigsaures Kobaltoxydul. — Die rothe Lösung gibt beim Abdampfen einen rothen Rückstand, der beim jedesmaligen Erwärmen blau, und an der Luft feucht wird. WENZEL. Die Lösung dient als violette, und, bei Zusatz von Kochsalz, blaue, sympathetische Tinte. ILSEMANN. (vgl. III, 316).

Essigsaures Kobaltoxyd. — Das Kobaltoxydhydrat löst sich langsam, aber völlig in concentrirtem Essig zu einer satt braungelben Flüssigkeit, von welcher einige Tropfen hinreichen, um eine Flasche Wasser gelb zu färben. Die Lösung hält die Siedhitze ohne Zersetzung aus, aber bei längerem Einwirken des Lichts erfolgt theilweise Reduction zu Oxydul. Schwefelsäure oder Salpetersäure füh-

ren ebenfalls das Oxyd allmälig in Oxydul über. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 260). Die Reactionen dieser Lösung s. (III, 307 bis 308).

Essigsaures Nickeloxydul. — Krystallisirt, wie es scheint, in 4seitigen Säulen; äpfelgrün, besonders süfs. Verwittert oberflächlich, löst sich in 6 Th. kaltem Wasser, nicht in absolutem Weingeist. TUPPUTI (*Ann. Chim.* 78, 164).

Essigsaures Kupferoxydul. — Vom Uebersetzer der SPIELMANNschen Institutionen und von LASSONE bei der trocknen Destillation des Grünspans zuerst bemerkt; von PROUST und A. VOGEL für wasserfreies essigsaures Kupferoxyd gehalten, von GEHLEN als essigsaures Kupferoxydul erwiesen. — Findet sich nach BERZELIUS häufig im gemeinen Grünspan. — Das Salz sublimirt sich gegen das Ende der Destillation des krystallisirten (und des gemeinen, BERZELIUS) Grünspans in zarten, lockeren, weifsen Flocken, welche Lackmus röthen und schrumpfend und ätzend schmecken. LASSONE. Es ist $Cu^2O,C^4H^3O^3 = C^4H^3Cu^2O^4$, und verändert sich nicht an feuchter Luft. BERZELIUS. Es wird an der Luft feucht und grün, und gibt mit Kali gelbes Kupferoxydulhydrat. GEHLEN. Mit Wasser übergossen, zerfällt es in gelbes Oxydulhydrat und in, sich bei Luftzutritt allmälig bildendes und lösendes einfach essigsaures Kupferoxyd, BERZELIUS. Es löst sich nur theilweise in Weingeist, mit Zurücklassung eines gelben, in Ammoniak löslichen Pulvers [Oxydulhydrat]. LASSONE.

Essigsaures Kupferoxyd. — a. *Acht und vierzigstel ?* — Fällt beim Erhitzen der wässrigen Lösung des zweidrittelsauren Salzes in leberbraunen, gegen das Ende des Auswaschens leicht durchs Filter gehenden, und sich sehr wenig in Wasser lösenden, nach dem Trocknen schwarzen, stark abfärbenden Flocken nieder; bleibt bei längerem Kochen des gemeinen Grünspans und des drittelsauren Salzes (nur dass von diesem etwas beigemengt bleibt) mit Wasser ungelöst zurück. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter schwachem Verzischen und Umhersprühen. BERZELIUS.

	Bei 65°	getrocknet	BERZELIUS
48CuO	1920	92,35	92,00
$C^4H^3O^3$	51	2,45	2,45
12Aq	108	5,20	5,55
$47CuO,C^4H^3CuO^4 + 12Aq$	2079	100,00	100,00

b. *Drittel.* — 1. Man lässt gemeinen Grünspan in kaltem Wasser aufschwellen, seiht den Brei durch weitlöchrige Leinwand, welche die Unreinigkeiten des Grünspans zurückhält, aber die kleinen Krystalle von *b* hindurchlässt, bringt das Durchgelaufene auf feineres Zeug (Cambric), und wäscht die hierauf bleibenden schön hellblauen, glänzenden Krystallschuppen nach dem Auspressen mit kaltem Wasser, dann auf dem Papierfilter mit Weingeist. BERZELIUS. — 2. Vermischt man die kochende Auflösung des einfachsauren Salzes mit Ammoniak bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlags, und erhält sie dann längere Zeit bei 60°, so krystallisirt das Salz *b*. BERZELIUS. — 3. Man sättigt die Säure des einfachsauren Salzes nicht völlig durch Ammoniak, und wäscht die erzeugte grüne nicht krystallische Gallerte erst mit Wasser aus, wobei sie blau wird, dann

mit Weingeist, damit sie sich nicht schwärzt. BERZELIUS. — 4. Man fügt zum kochenden concentrirten einfachsauren Salz mit Vorsicht Ammoniak, so dass es nicht überschüssig ist. Es entsteht ein schwerer körniger, schmutziggraugrüner Niederschlag, aus sehr kleinen würfligen Körnern bestehend. BERZELIUS. — 5. Bei der Digestion von wässrigem einfach sauren Salz mit Kupferoxydhydrat bildet sich ebenfalls *b*, jedoch als ein schön hellgrünes, schweres Pulver. PROUST, BERZELIUS.

Das Salz hat bei diesen verschiedenen Bereitungsweisen, so verschieden auch sein Ansehen ist, dieselbe Zusammensetzung. Es verliert kein Wasser, wenn es bei 100° getrocknet wird. Es verbrennt beim Erhitzen mit einer kleinen Verpuffung. BERZELIUS. Es ist geschmacklos. Es liefert bei der trocknen Destillation viel Wasser und wenig Essigsäure, und lässt das Kupfer zum Theil reducirt. Es ist nicht durch Kohlensäure zersetzbar. Selbst siedendes Wasser hat nicht die geringste Wirkung darauf. PROUST. Es wird durch gröfsere Mengen von Wasser in einigen Tagen völlig in einfachsaures Salz und in braunes Oxyd (in Salz *a*, BERZELIUS) zersetzt. PHILLIPS.

	Bei 100° getrocknet		BERZEL.	PROUST
3 CuO	120	65,04	64,36	63
$C^4H^3O^3$	51	27,64	27,60	37
$1\frac{1}{2}$Aq	13,5	7,32	8,04	
$2CuO,C^4H^3CuO^4 + 1\frac{1}{2}Aq$	184,5	100,00	100,00	100

Wird von PHILLIPS als $\frac{1}{4}$ essigsaures Kupferoxyd betrachtet. — Nach ROUX (*Rev. scient.* 24, 5; Ausz. *Ann. Pharm.* 60, 316) erhält man dasselbe Salz beim Kochen der wässrigen oder weingeistigen Lösung des einfachsauren Salzes als blaues Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, 9 Proc. Wasser haltend, also $= 2(CuO,HO) + C^4H^3CuO^4$; beim Erhitzen auf 160° geht es unter Verlust des Wassers in $2CuO,C^4H^3CuO^4$ über.

c. *Halb.* — *Blauer gemeiner Grünspan.* Wird im Grofsen bereitet. Man lässt in Montpellier Weintrestern, indem man sie locker in mit Stroh bedeckten Fässern aufhäuft, in Essiggährung übergehen, schichtet sie nach Beendigung derselben mit auf 40° erhitzten rechtwinklichen Kupferplatten (die, wenn man sich ihrer zum ersten Male bedient, zuvor mittelst eines Lappens mit der Lösung von einfachessigsaurem Kupferoxyd befeuchtet und getrocknet wurden) in irdenen, mit Stroh bedeckten Töpfen, nimmt die Platten nach 3 Wochen heraus, stellt sie zum Trocknen senkrecht auf, taucht sie innerhalb 6 bis 8 Wochen 6 bis 8mal in Wasser und lässt sie wieder trocknen, wobei die Grünspandecke immer mehr anschwillt, worauf man dieselbe abkratzt und die Platten wieder mit frischen sauren Weintrestern schichtet, und so weiter behandelt, bis sie zerfressen sind. CHAPTAL. — Das Salz bildet sich auch in blauen Nadeln, wenn man Kupferplatten, mit dem einfachsauren Salze, das mit Wasser zu einem Teig angerührt ist, 2 Monate der feuchten Luft aussetzt. BERZELIUS. — Zarte, lockere, seidenglänzende, blaue Krystallschuppen und Nadeln, ein schön blaues Pulver liefernd. PHILLIPS, BERZELIUS. Die Krystalle verlieren bei 60° 23,45 Proc. Wasser, und verwandeln sich in ein schön grünes Gemenge von gewässertem einfach- und drittel-saurem Salz. $2(CuO,C^4H^3CuO^4) = C^4H^3CuO^4 + 2CuO,C^4H^3CuO^4$. BERZELIUS. — Mit wenig kaltem Wasser wird der blaue Grünspan zu einem Brei, aus kleinen blauen Krystallschuppen und einer blauen Lösung bestehend. Bei wiederholtem Ausziehen des Breis mit kaltem Wasser fliefst eine Lösung von ein-

fach- und zweidrittel-saurem Salz ab, und es bleibt drittelsaures Salz, welches sich endlich unter immer dunklerer Färbung in braunes achtundvierzigstelsaures Salz und in sich lösendes einfachsaures zersetzt. $5(2CuO,C^4H^3O^3) = CuO,C^4H^3O^3 + 3CuO,2C^4H^3O^3 + 2(3CuO,C^4H^3O^3)$. BERZELIUS. Nach PHILLIPS zerfällt das halbsaure Salz durch viel Wasser in drittel- und einfach-saures Salz.

				PHILLIPS		
				französischer.	englischer.	
	Krystallisirt		BERZELIUS.		in Krystallen	zusammengedrückter
2 CuO	80	43,24	43,34	43,5	43,25	44,25
$C^4H^3O^3$	51	27,57	27,45	29,3	28,30	29,62
6 Aq	54	29,19	29,21	25,2	28,45	25,51
Unreinigkeit				2,0		0,62
$CuO,C^4H^3CuO^4 + 6Aq$	185	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

d. *Zweidrittel.* — 1. Man behandelt gemeinen Grünspan mit kaltem Wasser und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten, wobei sich das zweidrittelsaure Salz am Rande in blauen Efflorescenzen ausscheidet. BERZELIUS. — 2. Man fügt zur kochenden concentrirten wässrigen Lösung des einfachsauren Salzes so lange kleine Mengen von Ammoniak, als sich noch der Niederschlag wieder löst, und erkältet. Das sich ausscheidende Salz verwandelt die Flüssigkeit in ein Magma, welches man auf Seihzeug bringt, auspresst und mit Weingeist wäscht. Aus der abgelaufenen Flüssigkeit wird noch mehr Salz durch Weingeist in Schuppen gefällt, ebenfalls mit Weingeist zu waschen. — Feine bläuliche Krystallschuppen, oder bläuliches Pulver. Verliert bei 60° an der Luft 9,5 bis 10,3 Proc. Wasser (also die Hälfte oder 3 At.), und wird dabei grünlicher. Seine wässrige Lösung setzt beim Kochen, und wenn sie sehr verdünnt ist, schon bei 20 bis 30° das achtundvierzigstelsaure Salz ab, während einfachsaures gelöst bleibt. BERZELIUS.

			BERZELIUS
3 CuO	120	43,48	43,19
2 $C^4H^3O^3$	102	36,96	36,80
6 Aq	54	19,56	20,01
$CuO,2C^4H^3CuO^4 + 6Aq$	276	100,00	100,00

Der *grüne gemeine Grünspan* ist nach BERZELIUS ein Gemenge von zweidrittelessigsaurem Kupferoxyd mit weniger halb- und drittel-saurem, und hält auch, aufser Unreinigkeiten, öfters essigsaures Kupferoxydul, in welchem Falle er beim Lösen in destillirtem Essig einen Rückstand lässt, welcher rothes Kupferoxydul [metallisches Kupfer?] enthält. — Er wird in Grenoble bereitet durch öfteres Besprengen der Kupferplatten mit Essig in einem warmen Raume; in Schweden durch Schichten der Kupferplatten mit Flanelllappen, die mit Essig getränkt sind, bis zur anfangenden Bildung von Grünspan, worauf sie, unter öfterem Befeuchten mit Wasser, der Luft dargeboten werden.

Die grünste Sorte des gemeinen Grünspans hält nach BERZELIUS:

CuO	49,86
$C^4H^3O^3$	36,66
Aq und Unreinigkeiten	13,48
	100,00

Er verliert bei 60° ungefähr 10,25 Proc. Wasser. — Er schwillt in kaltem Wasser auf, und liefert unter Rücklassung des drittelsauren Salzes und der Unreinigkeiten ein blaues Filtrat, welches zweidrittelsaures und einfach-

saures Salz hält. Mit Wasser erhitzt, schwärzt er sich bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr das Wasser beträgt, und dagegen nicht beim Kochen mit sehr wenig Wasser. Berzelius.

Proust fand im gemeinen Grünspan 60 Proc. Oxyd. Er gab früher an, dass derselbe bei der Behandlung mit Wasser in 43 Proc. drittelsaures und 57 Proc. einfachsaures Salz zerfalle; später, dass er aus 43 Proc. einfachsaurem Salz und aus einem Hydrat bestehe, worin 27 Proc. Oxyd und 30 Proc. Wasser. — Destouches (*Bull. Pharm.* 2, 119) nimmt 30,1 Proc. einfachsaures Salz, 33,5 Kupferoxyd und 36,4 Wasser mit noch etwas Essigsäure im gemeinen Grünspan an.

Jonas (*N. Br. Arch.* 35, 142; *J. pr. Chem.* 29, 192) versuchte neue Darstellungsweisen des blauen und grünen gemeinen Grünspans aufzufinden.

e. *Einfach.* — *Krystallisirter, destillirter, gereinigter Grünspan, Verdet, Cristaux de Venus.* — Durch Auflösen von Kupferoxyd oder gemeinem Grünspan in wässriger Essigsäure; durch Fällen des Bleizuckers mit Kupfervitriol und Filtriren. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit stark eingeengt und längere Zeit an einen kühlen Ort gestellt. — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in durchscheinenden, dunkelblaugrünen Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems. (*Fig.* 110; spaltbar nach i, u und u^1; i : u oder u^1 = 105° 30′; u : u^1 = 72°; i : f = 119° 4′; i : α = 131° 45′; die u- und u^1-Flächen oft gebogen. Brooke (*Phill. Ann.* 6, 39). vgl. Bernhardi (*Schw.* 4, 23). Das Pulver ist spangrün; spec. Gew. 1,914. Gehlen.

	Krystallis.		Phill.	Ure.	Gehlen.	Berzel.	Proust.
CuO	40	40	39,2	39,6	40,15	39,29	39
$C^4H^3O^3$	51	51	49,2	52,0	59,85	60,71	61
Aq	9	9	11,6	8,4			
$C^4H^3CuO^4$ + Aq	100	100	100,0	100,0	100,00	100,00	100

Das Salz verwittert oberflächlich. Bei der trocknen Destillation verknistert es, bräunt sich, ohne zu schmelzen, und liefert kohlensaures und brennbares Gas, Wasser, Essigsäure und Aceton, und, gegen das Ende, ein Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul; als Rückstand bleibt ein Gemenge von Kupfer und Kohle, ungefähr 0,32 bis 0,36 betragend. Nach Gehlen entwickeln sich 6 Maafs kohlensaures auf 5 M. Kohlenoxydgas; nach A. Vogel (*J. Pharm.* 1, 339) 4 M. kohlensaures auf 1 M. Kohlenwasserstoffgas. — Man erhält 47 Proc. Destillat und 36 Proc. Rückstand. Das weifse Sublimat beträgt blofs $^1/_{1280}$ des Grünspans und, indem es zuletzt durch eine Flüssigkeit [Aceton?] fortgespült wird, verunreinigt es das Destillat mit Kupfer. Lassone. — Das Wasser entwickelt sich besonders im Anfange, der Eisessig in der Mitte, das Aceton gegen das Ende der Destillation, daher das mittlere Destillat das spec. schwerste und das letzte Destillat das leichteste ist, wiewohl es mehr Kali sättigt, als das erste. Gebr. Derosne (*Ann. Chim.* 63, 267). — Das aus diesen 3 Flüssigkeiten gemischte Destillat beträgt 50 bis 51 Proc. der Krystalle. Gehlen.

Der Rückstand beträgt 31,3 Proc., Adet, und hält aufser Kupfer und Kohle auch Kupferoxydul. Adet (*Scher. J.* 2, 174); A. Vogel (*J. Pharm.* 1, 339). Er besteht blofs aus Kohle und Kupfer, nicht auch aus Oxydul oder Oxyd. Chenevix. — Die Krystalle fangen bei 110° an, saure Dämpfe zu entwickeln, und liefern, bis zu 140° erhitzt, 9,8 Proc. eines ziemlich starken Essigs, und der schön blaue Rückstand, welcher noch seine Krystallform besitzt, ist ganz genau = $C^4H^3CuO^4$, und zeigt sich völlig in Wasser löslich. Also halten die Krystalle, aufser dem hypothetisch trocknen Salze $C^4H^3CuO^4$, nicht 1 At. Krystallwasser, sondern eine gewisse Menge Essig, wie auch die Krystalle nur aus einer Flüssigkeit, welche überschüssige Essigsäure hält, anschiefsen. Gerhardt (*N. J. Pharm.* 9, 50). — Die bei

Mittelwärme im Vacuum über Vitriolöl getrockneten Krystalle verlieren in der Retorte bei 100° nichts mehr, entwickeln aber zwischen 110 und 140° 9,6 Proc. schwach saures Wasser, dann nichts mehr bis zu 240°, von welcher Temperatur an bis zu 260° 36 Proc. Eisessig, welcher durch Rectification 32 Proc. reinen Eisessig liefert, übergehen; bei 270° erheben sich weifse Nebel, die sich zu weifsen Flocken von Oxydulsalz verdichten; hierauf entwickelt sich ein Gemenge von kohlensaurem und brennbarem Gas; bei 330° ist die Zersetzung beendigt; der röthliche Rückstand besteht gröfstentheils aus metallischem Kupfer. ROUX (*Rev. scient.* 24, 5; Ausz. *Ann. Pharm.* 60, 316). [Kein Aceton?] — An der Luft verbrennt der krystallisirte Grünspan mit grüner Flamme. A. VOGEL, BERZELIUS. — Die Krystalle werden unter Vitriolöl durch Entwässerung weifs, aber, nach dem Abwischen mit Papier, an der Luft wieder blau. A. VOGEL. — Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Essigsäure und setzt braunes Kupferoxyd ab. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 37, 335). Nach ROUX scheidet sich beim Kochen der wässrigen oder weingeistigen Lösung unter Verdunsten von Essigsäure ein blaues Pulver von drittelsaurem Salz ab, welches aber bei fortgesetztem Kochen immer brauner wird, wohl zu einem Gemenge von Kupferoxyd mit etwas drittelsaurem Salz. — Die wässrige blaue Lösung des Salzes, mit nicht überschüssiger wässriger schwefliger Säure gemischt, färbt sich grün, und setzt gelbes Kupferoxydulhydrat ab, welches sich in überschüssiger schwefliger Säure wieder löst. Mit überschüssiger schwefliger Säure gibt die Lösung des Salzes ein smaragdgrünes Gemisch, woraus Kali gelbes Oxydulhydrat fällt, und welches beim Kochen (ohne Kali) einen grofsen Theil des Kupfers als braunrothes Oxydul absetzt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 280). — Tropfen des gelösten Salzes, auf blankes Eisen gebracht, verkupfern es bei Mittelwärme nicht, oder nur am Rande; beim Erwärmen zeigt sich mehr Verkupferung, aber erst bei 100° vollständige und rasche. Eisenstäbchen, völlig in die kalte Lösung getaucht, zeigen sich oft nach 24 Stunden noch nicht überkupfert; zieht man sie halb heraus, so erfolgt jetzt die Ueberkupferung an der Luftgränze, und pflanzt sich von da durch die ganze Flüssigkeit fort. Stahlstäbe, ganz in die Flüssigkeit getaucht, bleiben immer blank; aber sie verkupfern sich auch, wenn sie zur Hälfte herausragen. Eisenfeile zersetzt schnell das essigsaure Kupferoxyd, aber nicht mehr, wenn sie durch Reiben mit Wasser von der anhängenden Luft befreit wurde. Eisen, lange nicht bis zum Glühen erhitzt, welches noch durch schwefelsaures oder salzsaures Kupferoxyd völlig verkupfert wird, verhält sich im essigsauren ganz passiv. WETZLAR (*Schw.* 50, 88). — Verschiedene Zuckerarten reduciren aus dem essigsauren Kupferoxyd, vorzüglich im Licht und in der Wärme, Kupferoxydul oder Metall. s. Zucker.

Krystalle mit 5 At. Wasser. Die bei 60° gesättigte Lösung des essigsauren Kupferoxyds in Essigsäure-haltendem Wasser liefert an einem kühlen Orte grofse durchsichtige Säulen von der blauen Farbe des Kupfervitriols. WÖHLER. Kurze gerade rhombische Säulen des 2- u. 2-gliedrigen Systems mit den 4 auf die Seitenkanten gesetzten i- und y-Flächen des Rectanguläroctaeders zugespitzt, und die Spitze durch die p-Fläche abgestumpft; spaltbar nach u und u^1; $u^1 : u = 115° 30'$; $i : u = 105° 30'$; $i : i$ über $p = 119° 54'$; $i : p = 159° 57'$. G. ROSE. — Die Krystalle, auf 30 bis 35° erwärmt, werden undurchsichtig, grün und feucht, und zerfallen bei schwachem Druck in kleine Krystalle des gewöhnlichen Salzes, wo-

bei sich 26,48 Proc. Wasser ausscheiden, die sich zwischen Papier auspressen lassen. Unter warmem Wasser ist diese Umwandlung besonders auffallend. Die Krystalle halten 33,11 Proc. Wasser, sind also = $C^4H^3CuO^4 + 5Aq$. WÖHLER (*Pogg.* 37, 166).

Die gewöhnlichen Krystalle lösen sich in 13,4 Th. kaltem Wasser, GEHLEN, in 5 Th. kochendem Wasser und in 14 Th. kochendem Weingeist, WENZEL. Nicht in Aether. UNVERDORBEN (*Pogg.* 11, 53). In Zucker-haltendem Wasser lösen sie sich viel langsamer, als in reinem. HOLGER (*Zeitschr. Phys. Math.* 3, 401).

Ueber die Verbindungen zwischen Essigsäure und Kupfer: LASSONE (*Mém. de l'Acad.* 1773, 60; auch *Crell. chem. J.* 4, 103). — PROUST (*Ann. Chim.* 32, 26; auch *Crell Ann.* 1800, 1, 49; ferner *J. Phys.* 61, 110; auch *A. Gehl.* 6, 580). — CHENEVIX (*Gilb.* 32, 170). — GEHLEN (*Schw.* 4, 23). — R. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 20, 161; auch *N. Tr.* 8, 1, 214; Ausz. *Schw.* 36, 356). — BERZELIUS (*Pogg.* 2, 233).

Essigsaures Kupferoxyd-Ammoniak. — Durch Auflösen des einfach essigsauren Kupferoxyds in wässrigem Ammoniak und gelindes Abdampfen. Kleine blaue, nach Essigsäure riechende, in warmer Luft verwitternde Krystalle. COULON (*Ann. Chim.* 96, 327).

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk. — *a.* Im käuflichen Grünspan kommen blaue Krystalle vor, welche von denen des einfachessigsauren Kupferoxyds abweichende optische Verhältnisse zeigen. BREWSTER (*Schw.* 33, 342).

		Krystallisirt	URE
CaO	28	11,39	11,4
2 CuO	80	32,52	32,0
2 $C^4H^3O^3$	102	41,46	42,0
4 Aq	36	14,63	14,6
$C^4H^3CaO^4 + CuO,C^4H^3CuO^4 + 4Aq$	246	100,00	100,0

b. Man erwärmt ein Gemenge von 1 At. krystallisirtem Grünspan und 1 At. Kalkhydrat in der 8fachen Wassermenge und der zur Lösung des gefällten Kupferoxyds nöthigen Menge von Essigsäure, und verdunstet das dunkelgrüne Filtrat bei 25 bis 37° zum Krystallisiren. — Grofse, in der Farbe dem Kupfervitriol ähnliche, durchsichtige, quadratische, oder, durch Abstumpfen der Seitenkanten, 8seitige Säulen. Sie verwittern etwas an der Luft, zerfallen bei 75° unter Freiwerden von Essigsäure, und lösen sich leicht in Wasser. ETTLING (*Ann. Pharm.* 1, 296).

		Krystallisirt	ETTLING
CaO	28	11,57	11,60
CuO	40	16,53	16,47
2 $C^4H^3O^3$	102	42,15	43,88
8 Aq	72	29,75	30,63
$C^4H^3CaO^4,C^4H^3CuO^4 + 8Aq$	242	100,00	102,58

Essig-arsenigsaures Kupferoxyd. — *Schweinfurtergrün, Wienergrün, Kaisergrün, Mitisgrün*, und, mit Gyps oder Schwerspath gemengt: *Neuwiedergrün* und *Berggrün.* — Wird im Grofsen dargestellt durch heifses Zusammenbringen von arseniger Säure mit essigsaurem Kupferoxyd und Wasser.

1. Man erhitzt 5 Th. gemeinen Grünspan mit so viel Wasser, dass ein flüssiger Brei entsteht, schäumt diesen ab, behandelt den Schaum mit Essig, fügt die geseihte Lösung zum Brei, und treibt diesen durch ein feines Sieb. Andrerseits löst man 4 bis 4 1/2 Th. arsenige Säure durch 2 bis 3-stündiges

Kochen in 50 Th. Regenwasser, bringt die durch Leinen geseihte Arsenlösung im Kupferkessel zum Kochen, fügt hierzu nach und nach den durch das Sieb gelassenen Grünspanbrei, unterhält das Kochen, bis die Flüssigkeit ganz entfärbt ist, subsidirt, decanthirt und sammelt den Bodensatz (nach dem Trocknen 7,5 Th. wiegend) auf Leinen. Die Flüssigkeit hält noch arsenige Säure und dient für die nächste Operation. Bildet sich ein mehr grauer Niederschlag, so hat man beim Kochen noch Essig zuzufügen. KASTNER (*Repert.* 13, 469). Eine genauere Anleitung bei diesem Verfahren gibt CREUZBURG (*Kastn. Arch.* 17, 285).

2. Man macht 5 Th. Grünspan mit Wasser von 50 bis 55° zum dünnen Brei, schlägt diesen durch ein feines Haarsieb, und trägt ihn noch warm in die beständig in starkem Kochen zu erhaltende Lösung von 4 Th. arseniger Säure in 50 Th. Wasser. So ist die grüne Farbe in wenigen Minuten gebildet. Wird der Brei zu kalt eingetragen, oder das Kochen der Arsenlösung unterbrochen, so ist der Niederschlag schmutzig gelbgrün, wird aber durch Zusatz von Essig und Kochen während einiger Minuten schön grün und krystallisch. Die vom Niederschlag getrennte saure Flüssigkeit, welche noch arsenige Säure und Kupferoxyd [Essigsäure?] hält, dient bei der folgenden Operation zur Lösung der arsenigen Säure. Um die Lösung der arsenigen Säure in Wasser zu beschleunigen, wird bisweilen zu 4 Th. derselben $^1/_{32}$ Th. Pottasche gefügt, dann ist aber Zusatz von etwas Essig zur Lösung nöthig. EHRMANN (*Ann. Pharm.* 12, 92).

3. Man giefst die klaren Lösungen von 1 Th. krystallisirtem Grünspan in wenig Wasser und von 1 Th. arseniger Säure in 16 Th. kochendem Wasser im völlig kochenden Zustande zusammen, rührt um, und lässt ruhig erkalten. Auch kann man 1 Th. gepulverten krystallisirten Grünspan in die kochende Lösung von 1 Th. arseniger Säure in 16 Th. Wasser tragen, umrühren und hinstellen. GENTELE.

4. Man mischt die Lösung von 4 Th. gemeinem Grünspan in kochendem rohen Essig mit der Lösung von 3 Th. arseniger Säure in kochendem rohen Essig, und dampft das satt grüne klare Gemisch ab, wo zuerst wenig gelblicher Niederschlag entsteht, von den Unreinigkeiten des Essigs herrührend, hierauf ein grüner, der bei längerem Kochen noch lebhafter und körnig wird. Bei mehr arseniger Säure wird der Niederschlag heller, bei mehr Grünspan dunkler. LIEBIG (*Repert* 13, 446). — Mischt man die kochenden wässrigen Lösungen von gleichviel krystallisirtem Grünspan und arseniger Säure, so entsteht sogleich ein schmutzig olivengrüner Niederschlag, welcher aber beim Kochen in einigen Minuten und bei langsamem Erkalten in einigen Stunden sich zusammenzieht und in den schön grünen krystallisch körnigen übergeht. Die Farbe wird noch schöner, wenn man gleich nach dem Mischen ein gleiches Volum kaltes Wasser hinzufügt. EHRMANN.

5. Man fügt die durch längeres Kochen und Filtriren erhaltene Lösung von 4 Th. arseniger Säure in 4 Th. gemeiner Pottasche und wenig Wasser noch heifs, nach und nach und unter beständigem Umrühren zu der heifsen Lösung von 3 Th. Kupfervitriol in wenig Wasser, wodurch ein schmutzig grüner Niederschlag gebildet wird, und fügt 3 Th. concentrirten Holzessig hinzu (von welchem 100 Th. 15 Th. kohlensauren Kalk lösen), oder so viel, dass die Flüssigkeit etwas nach Essigsäure riecht. Der Niederschlag nimmt an Volum ab, und verwandelt sich, wenn man einige Stunden nach dem Mischen, sobald sich eine schön grüne Haut zeigt, erhitzt, in ein schön grünes Krystallpulver, unter Entfärbung der Flüssigkeit, die man jetzt sogleich abgiefst, um das Niederfallen von arseniger Säure zu hindern, daher man auch den Niederschlag mit kochendem Wasser wäscht. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 21, 53; auch *Schw.* 36, 314).

Bei diesen Bereitungsweisen scheidet sich anfangs arsenigsaures Kupferoxyd aus, dieses geht aber bei längerem Einwirken der Essigsäure-haltenden Flüssigkeit in das Doppelsalz über.

Je gröfsere Krystalle sich bilden, desto satter smaragdgrün ist die Farbe, aber nach dem feinen Pulvern zeigen alle Sorten dieselbe Farbe. Das Salz wird bei längerem Kochen mit Wasser, in welchem es

sich nicht löst, bräunlich, wohl durch Verlust von Essigsäure. Stärkere Mineralsäuren und concentrirte Essigsäure entziehen das Kupferoxyd und lassen weiſse arsenige Säure. Wässrige fixe Alkalien scheiden daraus blaues Kupferoxydhydrat ab, welches beim Kochen mit der Flüssigkeit zu schwarzem Oxyd, dann unter Bildung von arsensaurem Kali zu rothem Oxydul wird. EHRMANN.

			EHRMANN
4 CuO	160	31,50	31,67
3 AsO^3	297	58,46	58,70
$C^4H^3O^3$	51	10,04	10,29
$3(CuO,AsO^3)+C^4H^3CuO^4$	508	100,00	100,66

Essigsaures Quecksilberoxydul. — Durch Auflösen des aus der salpetersauren Lösung durch Kali niedergeschlagenen Oxyduls in heiſser Essigsäure, Filtriren und Erkälten, oder durch heiſses Vermischen des salpetersauren Oxyduls mit essigsaurem Kali oder Natron und Erkälten. PROUST. Nach GAROT muss das essigsaure Alkali vorwalten, weil sich sonst der Niederschlag beim Auswaschen mit kaltem Wasser durch das überschüssige salpetersaure Quecksilberoxydul gelb färbt. — Da das essigsaure Kali meistens Chlorkalium hält, so filtrire man das kochende Gemisch schnell vom erzeugten Kalomel ab. Auch kann man in der Kälte essigsaures Kali so lange zum salpetersauren Quecksilberoxydul fügen, als ein Niederschlag entsteht, diesen auf dem Filter sammeln, mit wenig kaltem Wasser waschen, dann in kochendem lösen und schnell filtriren; doch erfolgt beim Lösen in kochendem Wasser theilweise Zersetzung. s. unten. — Beim Erkalten schieſst das Salz in talkartig anzufühlenden, biegsamen, nicht zerreiblichen, weiſsen, perlglänzenden, geruchlosen und sehr schwach metallisch schmeckenden Schuppen an, die mit kaltem Wasser abzuwaschen sind. — Schwärzt sich am Lichte, sobald es etwas feucht ist, STROMEYER; wird an der Luft etwas gelb, durch Bildung basischen Oxydsalzes, STROMEYER; erzeugt, längere Zeit über 40° erwärmt, oberflächlich Spuren von rothem Oxyd, GAROT. Liefert, destillirt, ohne zu schmelzen, sehr starke Essigsäure, von sehr widrigem, dem des Katzenharns ähnlichen Geruch, sehr wenig kohlensaures und Kohlenwasserstoff-Gas, und endlich Quecksilber mit sehr leichter Kohle, GAROT; ein wenig Salz sublimirt sich unzersetzt in weiſsen Nadeln, STROMEYER. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 11 Proc. ungelöst bleibendes metallisches Quecksilber und in eine Auflösung von essigsaurem Quecksilber-Oxyd und -Oxydul, mit Ueberschuss von Säure, GAROT; löst sich selbst in heiſser wässriger Essigsäure unter Abscheidung von Quecksilber, STROMEYER. Kochender Weingeist zieht alle Essigsäure aus, und lässt alles Oxydul zurück. GAROT. Löst sich in 133 Th. Wasser von 12 bis 15°, nicht in kaltem Weingeist. GAROT.

	Krystallisirt		DUMAS	GAROT	STROMEYER
Hg^2O	208	80,31	80,66	79,7	77,961
$C^4H^3O^3$	51	19,69	19,34	20,3	22,039
$C^4H^3Hg^2O^4$	259	100,00	100,00	100,0	100,000

Bei starkem Erhitzen von 1 Th. Quecksilberoxyd mit 4 Th. Eisessig erhielt WESTENDORF (*Dissert.* Gott. 1772. §. 25 bis 28) ein den Benzoeblumen ähnliches Sublimat. War dieses essigsaures Quecksilberoxydul?

Essigsaures Quecksilberoxyd. — Löst man das rothe Oxyd in kalter Essigsäure, und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten, so

schiefsen keine Krystalle an, PROUST, GAROT, sondern man erhält ein gelbes zerfliefsliches Gummi, DUMAS. (*Saures Salz?*) Kocht man aber die Flüssigkeit mit noch mehr Oxyd, bis zur Sättigung, GAROT (STROMEYER zieht gelindes Erhitzen mit starker Essigsäure vor), so liefert das Filtrat beim Erkalten Krystalle von Oxydsalz. — Dampft man das Filtrat, ohne es erkalten zu lassen, weiter ab, so erzeugt sich an den Wandungen der Schale ein röthlicher Ueberzug von zersetztem Salze, und es bleibt eine weifse, sich (durch Zersetzung?) schwammig aufblähende Masse, die nach dem Erkalten weifs und zerreiblich ist, und an der Luft nicht zerfliefst, aber stark nach Essigsäure riecht. GAROT. — Kocht man nicht das auf trocknem Wege, sondern das durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Natron dargestellte Quecksilberoxyd mit Essigsäure, so entsteht viel essigsaures Quecksilberoxydul, welches beim Erkalten niederfällt; doch liefert die übrige Flüssigkeit bei weiterem behutsamen Abdampfen Krystalle von Oxydsalz. GAROT. — Concentrirte Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und essigsaurem Kali setzen beim Vermischen das Oxydsalz in Schuppen ab, die sich aber wegen zu grofser Löslichkeit durch Waschen mit Wasser nicht vom Salpeter befreien lassen. HARFF (*N. Br. Arch.* 5, 256).

Rectanguläre Tafeln und der Boraxsäure ähnliche Blätter, oft an den Ecken abgestumpft, GAROT, theils durchsichtig und glasglänzend, theils durchscheinend und perlglänzend, STROMEYER; matter, als das Oxydulsalz, nicht biegsam, sondern zerreiblich; von scharf metallischem Geschmack und Essiggeruch, der beim Trocknen vergeht, Lackmus röthend, luftbeständig, GAROT. — Das Salz wird an der Luft durch Säureverlust oberflächlich in gelbes basisches Salz zersetzt. STROMEYER. Es schmilzt beim Erhitzen, nur etwas Essigsäure entwickelnd, gesteht dann plötzlich zu einer weifsen körnigen Masse, und zersetzt sich dann schnell unter Schwärzung und Entwicklung von, brenzliches Oel haltender, Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, während Quecksilber mit Kohle bleibt. STROMEYER. Die wässrige Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen; an der Luft und beim Erhitzen entwickelt sie Essigsäure, und lässt pomeranzengelbes basisches Salz (rothes Oxyd, GAROT) fallen, und wird bei längerem Kochen zum Theil in Oxydulsalz umgewandelt, STROMEYER; doch gibt das Filtrat beim Abdampfen und Erkälten auch Krystalle von Oxydsalz, GAROT. Es wird durch Kochen mit Zucker gänzlich in Oxydulsalz zersetzt. A. VOGEL. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak unvollständig weifs gefällt, nur nicht bei Säureüberschuss (nach GAROT überhaupt nicht); der Niederschlag hält Oxyd, Ammoniak und Essigsäure; sie wird durch Kali und Natron bei concentrirtem Zustande vollständig gelb gefällt, bei vorherigem Ammoniakzusatz weifs, bei grofser Verdünnung gar nicht. STROMEYER. Salzsaures Zinnoxydul bewirkt vollständige Fällung des metallischen Quecksilbers, STROMEYER; beider Metalle in Gestalt eines schwarzen Niederschlags, so dass die Flüssigkeit metallfrei ist, GAROT. Schwefelsäure fällt Turbith. HARFF. Eine ungenügende Menge von Hydrothion fällt eine Verbindung von Schwefelquecksilber und essigsaurem Quecksilberoxyd. H. ROSE (*Pogg.* 13, 69). Kochsalz und Silbersalpeter fällen nichts. STROMEYER, GAROT. Das Salz bleibt an der Luft trocken; es löst sich in 4 Th. Wasser von 10°, GAROT, in 2,75 Th. Wasser von 19°, in ungefähr 1 Th. kochendem, STRO-

MEYER; es löst sich bei 19° in 17,7 Th. Weingeist von 0,811 spec. Gew., jedoch unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung gelben basischen Salzes, STROMEYER. Weingeist und Aether entziehen den Krystallen Essigsäure mit einer Spur von Oxyd, und lassen gelbes Oxyd zurück. GAROT.

	Krystallisirt		STROMEYER	GAROT
HgO	108	67,92	67,664	67
$C^4H^3O^3$	51	32,08	32,336	33
$C^4H^3HgO^4$	159	100,00	100,000	100

Ueber essigsaures Quecksilber-Oxydul und -Oxyd: WENZEL (*von der Verwandtschaft* 206). PROUST (*A. Gehl.* 3, 33). STROMEYER (*Comment. Gotting. recent.* 1). GAROT (*J. Pharm.* 12, 459; auch *N. Tr.* 14, 1, 179; Ausz. *Mag. Pharm.* 16, 133). DUMAS (*Bull. philom. des Sc.* 1825, 7).

Essigsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak. — Scheidet sich bei der Zersetzung des essigsauren Quecksilberoxyduls durch verdünntes, nicht überschüssiges Ammoniak als ein schwarzes Pulver aus, welches 85,9 Proc. Quecksilberoxydul und 2,19 Proc. Ammoniak hält, welches mit Schwefelsäure Essigsäure, und mit Kali Ammoniak entwickelt, und welches sich in warmem concentrirten Essig bis auf einige Quecksilberkugeln löst. HARFF.

Essigsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. — Durch Fällen des essigsauren Quecksilberoxyds mit verdünntem Ammoniak, STROMEYER, oder des mit essigsaurem Ammoniak versetzten essigsauren Quecksilberoxyds mit kohlensaurem Natron. — Weifses Pulver von herb metallischem Geschmack, 75,6 Proc. Metall und 4,2 Proc. Ammoniak haltend. HARFF.

Das Gemisch von *essigsaurem Quecksilber* [Oxydul oder Oxyd?] mit *essigsaurem Baryt* wird nicht durch Ammoniak gefällt. MATTEUCCI.

Cyanquecksilber-essigsaures Quecksilberoxyd. — Verdünnte Essigsäure, mit Quecksilberoxyd-Cyanquecksilber gesättigt und abgedampft, liefert ein weifses Salz, nach Essigsäure riechend, welches beim Erhitzen in Cyan, Essigsäure und Quecksilber zerfällt. JOHNSTON (*Phil. Transact.* 1839, 116).

Chlorquecksilber-essigsaures Kupferoxyd. — Die kalt gesättigten wässrigen Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und Aetzsublimat mit einander gemischt und freiwillig verdunstend, liefern satt blaue, concentrisch strahlige Halbkugeln, $= CuO,C^4H^3CuO^4 + HgCl$. Sie lösen sich kaum in kaltem Wasser und zerfallen mit kochendem in ein hellgrünes Pulver und in sich lösenden Aetzsublimat. WÖHLER u. HÜTTEROTH (*Ann. Pharm.* 53, 142).

Essigsaures Silberoxyd. — Durch Auflösen des aus der salpetersauren Lösung gefällten reinen oder kohlensauren Oxyds in kochender Essigsäure, oder durch heifses oder kaltes wässriges Vermischen des Silbersalpeters mit essigsaurem Kali oder Natron und Reinigen des beim Erkalten oder sogleich erhaltenen krystallischen Niederschlags durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, Lösen in kochendem und Krystallisiren. — Weifse perlglänzende, leichte, weiche Nadeln; von scharfem Metallgeschmack, nach WETZLAR völlig neutral, nach LIEBIG u. REDTENBACHER von 3,1281 spec. Gew. bei 15°. Liefert bei der trocknen Destillation Gasarten, höchst reine, und concentrirte Essigsäure, kein Aceton, und als Rückstand 60,51 Proc.

baumförmiges Silber mit 3,8 Proc. Kohle. CHENEVIX. Verglimmt an der Luft bei mäfsigem Erhitzen und lässt 65,5 Proc. schwammiges Silber mit etwas Kohle. DUMAS. Färbt sich erst grau, dann unter Entwicklung von Essigsäure braun, und lässt ein graues Skelet von Silber, welches sich bei stärkerem Erhitzen in einen Schwamm von weifsem glänzenden Silber verwandelt. LIEBIG u. REDTENBACHER. Löst sich in 100 Th. kaltem Wasser. CHENEVIX. — In der wässrigen Lösung bedeckt sich blankes Eisen an mehreren Stellen mit schwarzen Flecken von Silber, von welchen purpurfarbige oder dunkelviolette Wolken aufsteigen, von zuerst gebildetem essigsauren Eisenoxydul herrührend, welches beim Aufsteigen weiter reducirend wirkt, unter Bildung von niederfallendem essigsauren Eisenoxyd. Die Fällung des Silbers hört jedoch bald auf, so dass das meiste gelöst bleibt. Hält die Lösung ein wenig freie Essigsäure, so wird noch weniger Silber reducirt, und das Eisenoxyd bleibt unter gelber Färbung der Flüssigkeit gelöst. In der Wärme erfolgt die Reduction des Silbers leicht und vollständig. WETZLAR (I, 329). — vgl. MARGGRAF (*chym. Schrift.* 1, 112). WENZEL (*von der Verwandtschaft* 208). CHENEVIX (*Gilb.* 32, 165). DUMAS (*Bull. phil.* 1825, 7). WETZLAR (*Schw.* 50, 105). LIEBIG u. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 38, 131).

	Krystallisirt		LIEBIG u. REDTENB.	DUMAS
Ag	108	64,67	64,62	65,5
$C^4H^3O^4$	59	35,33		
$C^4H^3AgO^4$	167	100,00		

Essigsaures Uranoxyd-Silberoxyd. — Isomorph mit dem essigsauren Uranoxyd-Kali. *Fig.* 30. e : e jenseits der Axe = 49° 22′; e : r = 155° 19′. — Verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 100°, aber bei 275°, wobei seine grünliche Farbe in die bräunliche übergeht. Lässt beim Glühen hellbraunes Uranoxyd-Silberoxyd, und setzt auch dasselbe mit rother Farbe ab beim Uebergiefsen mit heifsem Wasser, oder beim Kochen der wässrigen Lösung. Dieses erfolgt auch bei der Bereitung des Salzes, wenn die Lösung nicht genug überschüssige Essigsäure hält. — Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 221).

	Krystallisirt		WERTHEIM
AgO	116	20,17	20,06
2 U^2O^3	288	50,09	49,71
3 $C^4H^3O^3$	153	26,61	26,29
2 Aq	18	3,13	3,20
$C^4H^3AgO^4,2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]+2Aq$	575	100,00	99,26

Essigsaures Goldoxyd. — Concentrirte Essigsäure löst im Anfang etwas Goldoxyd auf, lässt es aber bald metallisch fallen. PELLETIER.

Essigsaures Platinoxydul. — Durch Lösen des noch feuchten Oxydulhydrats in Essigsäure. Die grünliche Lösung trocknet zu einer dunkelgrünbraunen Masse ein, die sich in Wasser wieder löst, mit Zurücklassung von etwas Oxydul. BERZELIUS (*Lehrb.*)

Aus Platinoxydnatron nimmt Essigsäure das Natron mit nur wenig Platinoxyd auf, ohne sich zu färben. Aus dem wässrigen Gemisch von Zweifachchlorplatin und essigsaurem Natron reducirt Weingeist schnell alles Platinoxyd zu Mohr, also scheint durch doppelte Affinität essigsaures Platinoxyd gebildet gewesen zu sein, denn Zweifachchlorplatin wird durch Weingeist nicht so rasch und vollständig reducirt. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 181).

Essigsaures Rhodiumoxyd. — Rothe Lösung. BERZELIUS.

Essigsaures Rhodiumoxyd-Natron. — Rothes, leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösliches Salz. BERZELIUS (*Lehrb.*).

Der Eisessig mischt sich sehr leicht mit *Aether* und wird durch Wasser davon geschieden. BOULLAY. — Er mischt sich mit *Weingeist* unter schwacher Wärmeentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche bei keiner Kälte erstarrt. LOWITZ.

Mit den *Alkaloiden* bildet die Essigsäure lösliche Salze. — Der Eisessig und die concentrirte Essigsäure mischen sich mit vielen *flüchtigen Oelen*, lösen viele *Campherarten*, *Harze*, *Farbstoffe*, *Zucker*, *Gummi*, *Protein-Stoffe* u. s. w.

SCHLIPPE (*J. pr. Chem.* 14, 383) gibt an, im Holzessig neben der Essigsäure eine derselben ähnliche, aber eigenthümliche Säure bemerkt zu haben, welche löslichere Salze liefere, und deren Natronsalz eine andere Krystallform habe, als das essigsaure Natron.

Schwefelvinafer. $C^4H^5S = C^4H^4,HS$.

DÖBEREINER. *Schw.* 61, 377.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 71, 387; auch *Ann. Pharm.* 34, 24; auch *J. pr. Chem.* 19, 264.

Schwefeläthyl, *Aethylsulfür*, *Éther hydrosulfurique*, *Sulfure d'Éthyle*. — Von DÖBEREINER 1831 zuerst bemerkt, von REGNAULT 1839 genauer untersucht.

Darstellung. 1. Man theilt weingeistiges Kali in 2 gleiche Theile, sättigt den einen völlig mit Hydrothion, und mischt ihn mit dem andern, so dass die Lösung Einfachschwefelkalium hält. Das Kali darf überschüssig sein, nicht das Hydrothion. In diese Flüssigkeit, welche in eine tubulirte Retorte gebracht ist, leitet man durch den Tubulus den Dampf von Chlorvinafer, welcher durch Kochen von concentrirter Salzsäure mit Weingeist entwickelt, und zuvor zur Reinigung durch Wasser, dann durch Vitriolöl, dann wieder durch Wasser geleitet wird. Ist die alkalische Flüssigkeit völlig mit dem Chlorvinaferdampf gesättigt, so erwärmt man sie durch einige Kohlen bis zur Destillation, während fortwährend Chlorvinaferdampf durchgeleitet wird. So scheidet sich bald viel Chlorkalium aus, während Schwefelvinafer mit Weingeist übergeht. Sättigt man den Rückstand in der Retorte nach dem Erkalten nochmals mit Chlorvinaferdampf und verfährt, wie oben, so geht noch mehr Schwefelvinafer über. $C^4H^5Cl + KS = C^4H^5S + KCl$. Aus dem Destillat erhebt sich bei Wasserzusatz als besondere Schicht der Schwefelvinafer, welchen man wiederholt mit Wasser zu schütteln, davon zu decanthiren, und über Chlorcalcium zu rectificiren hat. REGNAULT.

2. Ein Gemisch von gleichviel höchstconcentrirter Salzsäure und Weingeist von 0,81 spec. Gewicht, mit Dreifachschwefelantimon oder Einfachschwefeleisen 24 Stunden lang hingestellt, dann destillirt, liefert ein Destillat, welches nach dem Verdunsten des Hydrothions durchdringend nach *Asa foetida* riecht und rettigartig schmeckt, und beim Vermischen mit Wasser unter milchiger Trübung Oeltropfen von demselben Geruch ausscheidet, welche leichter als Wasser sind, und welche beim Verbrennen den Geruch nach schwefliger Säure entwickeln, worauf ein Geruch nach Phosphor und Rettig übrig bleibt. DÖBEREINER.

3. Auch bei der Destillation von trocknem Schwefelkalium mit trocknem weinschwefelsauren Baryt erhält man ein Product von denselben Eigenschaften. Löwig.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 0,825 spec. Gew. bei 20°; siedet bei 73°; Dampfdichte = 3,10. Riecht durchdringend knoblauchartig, doch lange nicht so unangenehm, wie Mercaptan. Regnault.

			Regnault		Maafs	Dichte
4 C	24	53,33	53,84	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	11,11	11,11	H-Gas	5	0,3465
S	16	35,56		S-Dampf	$\frac{1}{6}$	1,1093
C^4H^5S	45	100,00		Afer-Dampf	1	3,1198

Vinäther, worin der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

Zersetzungen. Der Afer entzündet sich beim Eingiefsen in Chlorgas; leitet man jedoch im Tageslichte trocknes Chlorgas langsam in den Afer, setzt ihn dann dem Sonnenlichte aus, leitet wieder im Tageslichte Chlorgas hinein, und lässt dann wieder die Sonne einwirken u. s. w., so entsteht unter Salzsäureentwicklung Schwefelquadrichlorvinafer, C^4Cl^4HS. Regnault. Wahrscheinlich geht dieser Bildung die von C^4ClH^4S, von $C^4Cl^2H^3S$ und von $C^4Cl^3H^2S$ voraus. Regnault.

Mercaptan. $C^4H^6S^2 = C^4H^4,H^2S^2$.

Zeise. *Pogg.* 31, 369; auch *J. pr. Chem.* 1, 257, 344, 396 u. 457; Ausz. *Ann. Pharm.* 11, 1.
Liebig. *Ann. Pharm.* 11, 10 u. 14; 23, 34.

Mercaptan von *Corpus Mercurio aptum; Aethylsulfhydrat*, [*Lefevine*]. — Von Zeise 1833 entdeckt und untersucht.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung des Hydrothion-Schwefelbaryums durch weinschwefelsauren Baryt. Zeise. $BaS,HS + C^4H^5BaO^2,2SO^3 = 2(BaO,SO^3) + C^4H^6S^2$. — 2. Bei der Zersetzung des Hydrothion-Schwefelkaliums durch Chlorvinafer. Regnault. $KS,HS + C^4H^5Cl = KCl + C^4H^6S^2$. — 3. Bei der trocknen Destillation des xanthonsauren Kalis. Zeise, Sacc (*Ann. Pharm.* 51, 348). — 4. Bei der Zersetzung des Salpetervinesters durch Hydrothion-Ammoniak. E. Kopp.

Darstellung. 1. Man lässt die filtrirte Lösung des durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle erhaltenen Einfachschwefelbaryums in heifsem Wasser in einer verschlossenen Flasche erkalten, giefst die über den gebildeten Krystallen stehende Flüssigkeit mit einigen dieser Krystalle in eine besondere Flasche ab, sättigt sie unter Schütteln und Erwärmen mit Hydrothiongas, und untersucht eine Probe des erhaltenen wässrigen Hydrothionschwefelbaryums mit Schwefelsäure auf seinen Barytgehalt. Gewöhnlich geben 100 Th. desselben 15,5 Th. schwefelsauren Baryt. Statt des Hydrothion-Schwefelbaryums dient auch Hydrothion-Schwefelkalium oder Hydrothion-Schwefelcalcium. — Auf jedes At. Hydrothion-Schwefelmetall kommt 1 At. oder lieber etwas weniger weinschwefelsaurer Baryt, Kalk oder Kali, da bei überschüssigem weinschwefelsauren Salz noch andere Producte übergehen können, z. B. auf 100 Th. der Barytflüssigkeit, welche 15,5 Th. schwefelsauren Baryt liefert, 17,7 Th. krystallisirter weinschwefelsaurer Kalk. Man übergiefst in der tubulirten Retorte das grob zerstofsene

weinschwefelsaure Salz mit der Flüssigkeit und destillirt bei gelinder Wärme in eine mit Eis umgebene Vorlage. Ist das meiste Mercaptan übergegangen, so ist es gut, weil später mehr Wasser kommt, und die Masse leicht übersteigt, die Vorlage zu wechseln, worauf man so lange destillirt, als sich noch dem Wasser Oeltropfen von Mercaptan beigemengt zeigen. Im Wasser bleibt viel Mercaptan gelöst, welches sich aber nicht wohl daraus scheiden lässt. — Das so erhaltene, vom Wasser mechanisch geschiedene *rohe Mercaptan*, welches noch Hydrothion und ein besonderes *indifferentes* d. h. nicht auf Bleizucker wirkendes Oel hält, wird in *gereinigtes* Mercaptan übergeführt durch Schütteln mit einem gleichen Maafse zweimal erneuerten Wassers, Zusammenstellen mit Chlorcalcium, Rectification bei einer allmälig auf 112° steigenden Wärme, Schütteln des Destillats mit fein geriebenem Mercaptum-Quecksilber, bis sich eine abgegossene Probe mit Bleizucker frei von Hydrothion zeigt (und daher nicht oder höchst wenig auf salpetersaures Bleioxyd wirkt, und mit sehr verdünntem Bleizucker keinen bräunlichen, sondern einen rein citronengelben Niederschlag gibt), und wiederholte Rectification, bis es den stetigen Siedpunct von 60° erhalten hat. Umständlicher und mit mehr Verlust erhält man auf folgende Weise das gereinigte Mercaptan: Man schüttelt das rohe Mercaptan mit einem gleichen Maafse Wasser, und wiederholt dieses, bis sich eine Probe auf die eben angegebene Weise gegen die Bleisalze verhält, wozu meistens viel Wasser nöthig und wobei daher grofser Verlust durch sich darin lösendes Mercaptan unvermeidlich ist; hierauf destillirt man das Mercaptan bei einer allmälig auf 120° steigenden Hitze, bis nur noch $^1/_{10}$ zurückgeblieben ist, welches aus dem genannten indifferenten Oele und vielleicht auch etwas Thialöl besteht, wiederholt diese theilweise Rectification, bis das Uebergehende ($^2/_3$ des Ganzen betragend) bei 62° siedet, stellt es mit Chlorcalcium zusammen, und rectificirt es noch einmal. — Auch kann man aus dem rohen Mercaptan zuerst das meiste indifferente Oel durch theilweise Rectification entfernen, hierauf das Hydrothion durch behutsam hinzugesetztes Quecksilberoxyd. Zeise.

Das gereinigte Mercaptan zeigt 0,845 spec. Gew. bei 17°. Verbindet man es mit Quecksilberoxyd, so zieht Weingeist aus der Masse noch indifferentes Oel, welches sich auch ausscheidet, wenn man das gereinigte Mercaptan mit Kali verbindet und in Wasser löst. — Daher ist das gereinigte Mercaptan noch von diesem Rückhalt an indifferentem Oel zu befreien, und dadurch in *reines Mercaptan* zu verwandeln. Man bringt 1 Th. Quecksilberoxyd in eine tubulirte mit Eis umgebene Retorte, welche mit einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage verbunden ist, giefst durch den Tubus mittelst einer S-Röhre allmälig 3 bis 4 Th. gereinigtes Mercaptan hinzu, wobei, besonders anfangs, heftige Wärmeentwicklung eintritt, aber auf dem Boden etwas unverändertes Quecksilberoxyd bleibt, erwärmt die Retorte nach Entfernung des Eises auf 40°, zum Schmelzen des Mercaptum-Quecksilbers, und bewirkt durch Schütteln, dass das übrige Quecksilberoxyd verschwindet, so dass blofs noch schwarzes Schwefelquecksilber den Boden bedeckt, erhitzt dann im wässrigen Chlorcalciumbade, bis bei 114° nur noch wenig übergeht. Zuerst geht Mercaptan über, welches man einigemal zurückgiefst, später blofs Wasser. Hierauf giefst man das geschmolzene Mercaptum-Quecksilber in der Retorte vom Schwefelquecksilber in eine Schale ab, zerreibt es

nach dem Erstarren mit 95-procentigem Weingeist zu einem dünnen Brei, wäscht diesen auf dem Filter so lange mit Weingeist, bis das Ablaufende mit Wasser nicht mehr milchig wird (von sich abscheidendem indifferenten Oel), sondern blofs schwach getrübt durch glänzende Theilchen von Mercaptum-Quecksilber. Der Weingeist nimmt, besonders anfangs durch Vermittlung des indifferenten Oels, etwas Mercaptum-Quecksilber auf, welches man durch Abdestilliren des Weingeists wieder gewinnt. — Man trocknet die mit Weingeist gewaschene Masse an der Luft, hält sie einige Zeit etwas über 100° in Fluss, um allen Weingeist zu verjagen, reibt sie nach dem Erkalten fein, unter Zusatz von etwas Quarzpulver, welches das fettig zusammenklebende Pulver zertheilt, bringt das Pulver in ein langes, weites, am rechten Ende nach unten gebogenes Glasrohr, umgibt dieses in einem Blechkasten mit Wasser von 50°, leitet durch das linke Ende in einem gelinden Strome durch Wasser gewaschenes und durch Chlorcalcium getrocknetes Hydrothiongas hinein, und leitet den Dampf des entwickelten Mercaptans aus dem rechten gebogenen Ende in ein Knierohr, dessen nach unten gehender Theil in den Bauch eines mit Eis und Kochsalz umgebenen langhalsigen Kolbens reicht. Das überschüssige Hydrothiongas lässt man aus dem Kolben durch ein langes Gasentwicklungsrohr in eine mit Quecksilber gesperrte kalihaltende Glocke treten. Das Mercaptum-Quecksilber erhitzt sich bei der Zersetzung durch das Hydrothion; doch darf seine Temperatur nicht auf 85° steigen, damit es nicht schmelze; gegen das Ende der Arbeit erhitzt man das Wasser auf 62°, und leitet das Hydrothion langsamer hindurch. Die Vorlage wird einigemal gewechselt, um zu finden, wann die Zersetzung beendigt ist. — Um endlich das Hydrothion aus dem Destillat zu entfernen, stellt man es mit kleinen Mengen feingepulverten Mercaptum-Quecksilbers unter öfterem Schütteln zusammen, bis das Mercaptan dessen Farbe nicht mehr verändert und weingeistigen Bleizucker nicht mehr bräunt. Hierauf befreit man das Mercaptan durch Zusammenstellen mit Chlorcalcium vom Wasser, und destillirt es. ZEISE.

2. Da das durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle erhaltene Einfachschwefelbaryum etwas Zweifachschwefelbaryum beigemengt hält, so mischte sich dem von ZEISE dargestellten Mercaptan etwas Thialöl bei. Man sättige daher 1 Maafs Kalilauge von 1,28 bis 1,30 spec. Gew. völlig mit Hydrothion und destillire es bei 100° mit 1 M. wässrigem weinschwefelsauren Kalk von demselben spec. Gewicht. Das Gemisch wallt schwach auf, entwickelt blofs im Anfange etwas Hydrothion, und lässt alles Mercaptan mit etwas Wasser übergehen, so dass bei stärkerem Erhitzen über freiem Feuer nichts mehr erhalten wird. Das reichlich erhaltene Mercaptan wird durch Destillation über Mercaptum-Quecksilber vom Hydrothion und durch Zusammenstellen mit Chlorcalcium vom Wasser befreit. LIEBIG.

3. Weingeistiges Kali, völlig mit Hydrothiongas gesättigt, hierauf in einer tubulirten Retorte mit dem Dampf des Chlorvinafers behandelt, ganz, wie bei der Darstellung des Schwefelvinafers (IV, 664),

liefert völlig reines Mercaptan, frei von Thialöl und andern Stoffen. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 71, 390).

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, noch nicht bei — 22° gefrierend. ZEISE. Ein Tropfen an einem Glasstabe erstarrt in einem schwachen Luftstrom zu einer butterartigen blättrigen Masse, welche nach einigen Augenblicken schmilzt und verdunstet. LIEBIG. Spec. Gew. = 0,842 bei 15°, ZEISE; 0,835, LIEBIG. Scheint das Licht nicht stark zu brechen. ZEISE. Siedet bei 61 bis 63° bei 28″ Luftdruck, ZEISE; siedet bei eingesenktem Platinblech sowohl für sich, als unter Wasser stetig bei 36,2° bei 27″ 8‴ Luftdruck, LIEBIG. Spec. Gew. des Dampfes 2,188. REGNAULT. — Ganz neutral gegen Pflanzenfarben, auch in gelöstem Zustande. Riecht und schmeckt höchst durchdringend lauchartig ätherisch. ZEISE.

			ZEISE	LIEBIG		Maafs	Dichte
4 C	24	38,71	39,05	39,26	C-Dampf	4	1,6640
6 H	6	9,68	9,56	9,63	H-Gas	6	0,4158
2 S	32	51,61	51,39	51,11	S-Dampf	$\frac{1}{3}$	2,2186
$C^4H^6S^2$	62	100,00	100,00	100,00	Merc.-Dampf	2	4,2984
						1	2,1992

Weingeist, worin der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Nach ZEISE = $H,C^4H^5S^2$, d. h. Wasserstoff mit dem hypothetischen Radical *Mercaptum* = $C^4H^5S^2$. Nach LIEBIG und REGNAULT = C^4H^5S,HS, d. h. Verbindung von Hydrothion mit Schwefeläthyl [Schwefelvinafer]. vgl. PERSOZ (*Chim. molecul.* 863). — Es ist auffallend, dass das Mercaptan einen niedrigeren Siedpunct hat, als der Schwefelvinafer, da es sich doch bei Weingeist und Aether umgekehrt verhält.

Zersetzungen. 1. Das Mercaptan lässt sich an der Luft durch einen flammenden Körper in bedeutender Entfernung entzünden und brennt mit blauer Schwefelflamme. ZEISE. — 2. Mäfsig starke Salpetersäure färbt das Mercaptan blutroth durch Bildung der Verbindung von Stickoxyd mit Mercaptan. Bei der Destillation des Gemisches geht ein wässriges Destillat über, worauf dieselbe blutrothe Flüssigkeit schwimmt, und unter die in der Retorte bleibende Flüssigkeit lagert sich schwefligsaures Einfachschwefeläthyl = $C^4H^5S^2O^2$ als farbloses Oel. $C^4H^6S^2 + 3\,O = C^4H^5S^2O^2 + HO$. Starke Salpetersäure wirkt heftiger ein und erzeugt fast blofs Sulfäthylschwefelsäure = $C^4H^5S^2O^4$. Von freier Schwefelsäure wird, wenn man nicht sehr concentrirte Salpetersäure anwendet, kaum eine Spur gebildet. LÖWIG u. WEIDMANN (*Pogg.* 49, 323). — Einige Grade unter 0 wirkt Salpetersäure von 1,23 spec. Gew. nicht ein, aber bei gelindem Erwärmen heftig, unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und blutrother Färbung der Flüssigkeit, welche allmälig das ölige $C^4H^5S^2O^2$ absetzt. H. KOPP (*Ann. Pharm.* 35, 343). — 3. Das Mercaptan zersetzt sich mit vielen schweren Metalloxyden, auch wenn sie in Säuren gelöst sind, oft unter starker Wärmeentwicklung, in Mercaptum-Metall und Wasser und mit mehreren Chlormetallen in Mercaptum-Metall und Salzsäure. ZEISE. $C^4H^6S^2 + HgO = C^4H^5HgS^2 + HO$; $C^4H^6S^2 + HgCl = C^4H^5HgS^2 + HCl$. — 4. Eben so liefert Kalium mit Mercaptan, unter Wasserstoffgasentwicklung, Mercaptumkalium. ZEISE.

Verbindungen. Das Mercaptan löst sich wenig in *Wasser*, ertheilt jedoch demselben seinen Geruch und Geschmack. 7 Tropfen Mercaptan brauchen 25 Gramm Wasser zur Lösung. ZEISE.

Es löst den *Phosphor* und *Schwefel* langsam, aber ziemlich reichlich. Zeise.

Es löst viel *Iod*. Die dunkelbraune Lösung gibt mit weniger Wasser ein auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmendes braunes Oel, aber mehr Wasser bewirkt beim Schütteln völlige Entfärbung. Zeise.

Das Mercaptan absorbirt viel *Stickoxydgas* unter dunkel blutrother Färbung. Das Gemisch stöfst an der Luft salpetrige Dämpfe aus, und entwickelt, besonders im Sonnenlichte, sein Stickoxyd wieder. Löwig u. Weidmann (*Pogg.* 49, 323).

Mercaptum-Metalle, Mercaptide. Ihre Bildung s. bei den Zersetzungen des Mercaptans 3 u. 4. Sie lassen sich der Substitutionstheorie gemäfs betrachten als Mercaptan, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Metall vertreten ist, $= C^4H^5MS^2 = C^4H^4,HMS^2$; und der Radicaltheorie gemäfs entweder mit Zeise als Verbindungen von Mercaptum mit Metall $= M,C^4H^5S^2$; oder mit Liebig als Sulfosalze, C^4H^5S,MS, worin das Schwefeläthyl die Sulfobase und das Schwefelmetall [auch das Schwefelkalium?] die Sulfosäure abgibt, daher diese Verbindungen um so inniger seien, eine je saurere Natur die Sulfosäure habe. — Die Verbindungen der schweren Metalle lösen sich nicht in Wasser, aber zum Theil in Weingeist.

Mercaptum-Kalium. — Das Kalium erhitzt sich heftig mit Mercaptan, entwickelt unter starkem Brausen reines Wasserstoffgas, und bildet einen weifsen körnigen Körper. Man wende hierbei einen Ueberschuss von Mercaptan an, und verjage diesen hinterher durch Erwärmung. — Die Verbindung lässt sich in einer Glasröhre weit über 100° ohne Zersetzung erhitzen; aber bei stärkerer Hitze schwärzt sie sich unter Schmelzen und Ausstofsen von etwas Dampf, und der Rückstand tritt an Wasser Schwefelkalium ab, während Kohle ungelöst bleibt. Das Mercaptum-Kalium wird durch selbst verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure unter heftigem Aufbrausen zersetzt. Es löst sich schnell und reichlich in Wasser; die stark alkalisch reagirende Lösung fällt die Bleisalze gelb, auch nach gelindem Erhitzen; aber nach stärkerem fällt es sie weifs. An der Luft zersetzt sich die Lösung unter Bildung von kohlensaurem Kali. Weingeist löst weniger von der Verbindung, als Wasser; die weingeistige Lösung fällt auch nach dem Kochen die Bleisalze rein gelb; aber im Uhrglase der Luft dargeboten, setzt sie kleine Krystalle ab, deren Lösung in Wasser die Bleisalze weifs und die Silbersalze ziegelroth fällt. — Die Kaliumverbindung bildet sich nicht beim Zusammenbringen von Mercaptan mit Kali; das Kalihydrat wird zwar bei längerem Zusammenstellen damit erweicht, aber bei Zusatz von Wasser erhält man Kali und Mercaptan in freiem Zustande; eben so liefert das Gemisch von Mercaptan und weingeistigem Kali, nach mehrtägigem Hinstellen mit Wasser versetzt, freies Mercaptan und wässrig weingeistiges Kali, welches noch etwas Mercaptan hält, durch schwaches Erwärmen zu verjagen. Zeise.

Mercaptum-Natrium. — Bildet sich wie die Kaliumverbindung, nur mit geringerer Heftigkeit, und löst sich ebenfalls leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. Zeise.

Wässriges Mercaptum-Kalium fällt nicht das *Chlorcalcium*, und gibt zwar mit *Chlorbaryum* einige Flocken, welche aber nur von etwas kohlensaurem Kali herzurühren scheinen. ZEISE.

Wässriges Mercaptum-Kalium (nicht das Mercaptan) fällt das schwefelsaure *Zinkoxyd* reichlich schneeweifs. ZEISE.

Mercaptum-Blei. — Man fällt weingeistigen Bleizucker durch weingeistiges Mercaptan. Bei zu grofser Verdünnung erhält man einen geringen und weifsen Niederschlag, der in weingeistigen Flüssigkeiten gebildete Niederschlag ist krystallisch, aber um so weniger, je freier das Mercaptan von Thialöl ist, welches den Niederschlag einige Zeit gelöst zu halten scheint. Salpetersaures Bleioxyd wird durch Mercaptan nicht gefällt, aber durch Mercaptum-Kalium; reines Bleioxyd, und langsamer kohlensaures, bläht sich unter Mercaptan zu einer gelben Masse auf, welche, auch nach dem Waschen mit Weingeist, schwarz wird, und beim Anzünden zunderartig verglimmt. — Citronengelbes Krystallpulver oder citronengelbe glänzende Nadeln und Blättchen, die bald zu einer verfilzten Masse zerfallen. Bei schwachem Erhitzen unter Schwärzung schmelzbar. Löst sich in überschüssigem weingeistigen Bleizucker. Kalilauge scheint nicht darauf zu wirken. ZEISE.

Weingeistiges Mercaptan fällt nicht weingeistiges *Anderthalbchloreisen;* wässriges Mercaptum-Kalium färbt schwefelsaures *Eisenoxyd* röthlich, und gibt dann einen blaugrünen Niederschlag. ZEISE.

Mercaptum-Kupfer. — Fein geriebenes Kupferoxyd, mit reinem Mercaptan im Verschlossenen hingestellt, schwillt damit in 24 Stunden zu einem fast farblosen Schlamm auf, zu einer gelbweifsen Masse austrocknend. Dieselbe hält ziemlich starke Hitze aus, verbrennt im Kerzenlicht mit blaugrüner Flamme, wird nicht durch kochendes Kali zersetzt, gibt mit mäfsig starker Salzsäure eine farblose Lösung, und löst sich wenig in Weingeist. — Auch kann man ein Kupfersalz durch wässriges Mercaptum-Kalium fällen, welches bei überschüssigem Kupfersalz einen gelblichen Niederschlag gibt, oder weingeistiges essigsaures Kupferoxyd durch weingeistiges Mercaptan, welches einen weifsen gallertartigen Niederschlag hervorbringt. ZEISE. — Leitet man Mercaptandampf über sehr heifses, aber nicht glühendes Kupferoxyd, so entsteht unter Freiwerden von Wasser eine weifse Salzmasse. LIEBIG.

Mercaptum-Quecksilber. — Das Mercaptan für sich, oder in Wasser oder in Weingeist gelöst, bildet mit Quecksilberoxyd unter starker Wärmeentwicklung (die beim Mercaptan für sich bis zum Zischen steigt, LIEBIG) Wasser und Mercaptum-Quecksilber. Es liefert mit Aetzsublimat dieselbe Verbindung neben Salzsäure; weingeistiges Mercaptan fällt daher auch wässriges salpetersaures Quecksilberoxyd oder wässrigen Aetzsublimat weifs. Aber salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit wässrigem Mercaptan einen [durch beigemengtes metallisches Quecksilber?] schwarzen Niederschlag, wie sich auch Kalomel bei längerer Digestion damit unter Salzsäurebildung fast schwarz färbt. ZEISE. — Man erhält die Verbindung am besten, wenn man in einer mit Eis umgebenen tubulirten Retorte, die mit einer durch Kältemischung erkälteten Vorlage verbunden ist, zum Mercaptan nach und nach in kleinen Antheilen Quecksilberoxyd in nicht ganz genügender Menge fügt, hierauf die Verbindung bis zum Schmelzen erhitzt, und durch Luftwechsel das übrige Mercaptan nebst dem Wasser verflüchtigt.

Zeise. — Die Verbindung lässt sich durch Lösen in kochendem Weingeist und Krystallisiren reinigen. Liebig.

Nach dem Schmelzen erstarrt, ist das Mercaptum-Quecksilber farblos, von krystallischem Gefüge, fettig und weich anzufühlen, und etwas zäh beim Zerreiben. Aus der Lösung in Thialöl-haltendem Mercaptan oder in Weingeist krystallisirt es in farblosen, stark seidenglänzenden kleinen Krystallen. Es schmilzt zwischen 85 und 87° zu einer, einem fetten Oele gleichenden, Flüssigkeit, die beim Erkalten langsam erstarrt. Selbst im geschmolzenen Zustande ist es fast geruchlos, aber beim Reiben zeigt es einen schwachen Geruch, verschieden von dem des Mercaptans. Es ist luft- und lichtbeständig. Zeise.

	Krystallisirt		Zeise
4 C	24	14,91	14,73
5 H	5	3,10	3,01
Hg	100	62,11	62,40
2 S	32	19,88	19,67
$C^4H^5HgS^2$	161	100,00	99,81

Zersetzungen. 1. Ueber seinen Schmelzpunct hinaus erhitzt, wird es gelblich, dann graulich und undurchsichtig, stöfst einen erstickend riechenden Dampf aus, der die Augen etwas angreift, und setzt Quecksilber ab. Bei 130° entwickelt die grauschwarz gewordene Masse ein fast farbloses Oel, welches schwerer als Wasser, neutral, reich an Schwefel, und schwierig anzuzünden ist, und welches, in Weingeist gelöst, den Bleizucker nicht fällt, also wohl Thialöl ist. Ueber 175° hinaus erhitzt, liefert es nur noch eine Spur Oel nebst einer schwefelartigen Masse, und lässt ein Gemenge von Quecksilber und kohliger Materie, welches bei noch stärkerem Erhitzen Quecksilber und einen, wohl wegen Kohlengehalts, nicht schön roth werdenden Zinnober gibt, so dass nach langem starken Glühen fast Alles sublimirt ist. Ein Gas entwickelt sich nicht. — 2. Das Mercaptum-Quecksilber lässt sich im Kerzenlichte ziemlich leicht entzünden. — 3. Concentrirte Salpetersäure gibt unter heftiger Einwirkung eine rothbraune Lösung, welche sich beim Erhitzen entfärbt, und nach noch längerem Erhitzen bei Wasserzusatz ein Oel ausscheidet. Aehnlich wirkt Salpetersalzsäure, nur dass diese einen stark nach Chlorschwefel und erstickend riechenden Dampf entwickelt. — 4. Concentrirte Salzsäure löst das Mercaptum-Quecksilber bei längerem Erwärmen völlig zu einer Flüssigkeit auf, die mit Kali stark milchig wird. Verdünnte Salzsäure gibt damit bei sehr langer Digestion eine Flüssigkeit, welche beim Erkälten oder Versetzen mit Kali sehr glänzende Krystalle absetzt. Vitriolöl und concentrirte Phosphorsäure wirken nur schwach ein. — 5. Hydrothion zersetzt die Verbindung auf nassem und auf trocknem Wege in Mercaptan und schwarzes Schwefelquecksilber. — 6. Wässriges Einfachschwefelkalium, damit digerirt, scheidet erst schwarzes, dann rothes Schwefelquecksilber aus, während bei einem gewissen Verhältnisse eine farblose alkalische Lösung von Mercaptum-Kalium und etwas Mercaptum-Quecksilber erhalten wird, welche beim Kochen oder Ab-

dampfen einen weifsen, beim Mischen mit Schwefelkalium einen grauen und mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag liefert. — 7. Blei zersetzt schmelzendes Mercaptum-Quecksilber in Mercaptum-Blei und Bleiamalgam. — 8. Das Mercaptum-Quecksilber schmilzt leicht mit Aetzsublimat zusammen, und entwickelt dann bei stärkerem Erhitzen eine farblose ätherische Flüssigkeit, welche sowohl vom Mercaptan als vom Thialöl verschieden riecht, und lässt einen dunkelbraunen fadenziehenden Rückstand, welcher ausgeschiedenes Quecksilber hält. — Es wird nicht zersetzt durch Kochen mit Wasser oder wässrigem Kali, aufser wenn das Kali bis zu der Hitze eingekocht wird, bei welcher das Mercaptum-Quecksilber sich auch für sich zersetzen würde, in welchem Falle sich Quecksilber abscheidet. ZEISE.

Das Mercaptum-Quecksilber löst sich sehr wenig in Weingeist, der sich dann bei Wasserzusatz durch Ausscheidung krystallischer Theilchen trübt; leichter löst es sich in Weingeist, welcher Thialöl hält. ZEISE. Es löst sich in 12 bis 15 Th. kochendem 80-procentigen Weingeist und schiefst daraus beim Erkalten reichlich in weichen farblosen, nach dem Trocknen silberglänzenden Blättchen an. LIEBIG.

Mercaptum-Silber. — Das Mercaptan verhält sich gegen Silberoxyd ungefähr, wie gegen Goldoxyd. Wässriges Mercaptan fällt wässriges salpetersaures Silberoxd reichlich schneeweifs, doch scheint dieser Niederschlag immer Salpetersäure zu enthalten. Bei Mittelwärme wirkt das Mercaptan für sich wenig auf Chlorsilber; schneller weingeistiges. ZEISE.

Mercaptum-Gold. — *Bildung.* Das Mercaptan wirkt selbst nach dem Mischen mit der 4- bis 6-fachen Weingeistmenge auf Goldoxyd unter einer sehr heftigen Wärme- und oft selbst Feuer-Entwicklung, in welchem letzteren Falle, statt eines weifsen, ein schwarzer Körper erhalten wird. — Das Mercaptan verwandelt Dreifachchlorgold unter heftiger Entwicklung von salzsaurem Gas in weifses Mercaptumgold, und weingeistiges Mercaptan fällt dasselbe aus wässrigem Dreifachchlorgold. — [Da die sich bildende weifse Verbindung nicht $Au,3C^4H^5S^2$ ist, sondern $Au,C^4H^5S^2$, so werden bei seiner Bildung aus Goldoxyd oder Dreifachchlorgold (nach der Gleichung: $C^4H^6S^2 + AuO^3 = C^4H^5AuS^2 + HO + 2O$) 2 At. Sauerstoff oder Chlor disponibel, welche auf einen andern Theil des Mercaptans zersetzend wirken, woraus sich die besonders starke Wärmeentwicklung bei der Bildung des Mercaptum-Goldes aus Goldoxyd erklären möchte.] — Fällt man in sehr verdünnten weingeistigen Lösungen Mercaptan durch überschüssiges Dreifachchlorgold, neutralisirt das Filtrat durch Kalk und destillirt, so geht reiner Weingeist über, und das rückständige stark sauer reagirende Chlorcalcium trübt sich mit Wasser und riecht nach schwerer Salznaphtha; also scheinen die 2 At. Chlor des Dreifachchlorgolds, welche keinen Wasserstoff vom Mercaptan erhielten, auf den Weingeist zersetzend gewirkt zu haben. ZEISE.

Das durch Fällen von weingeistigem Dreifachchlorgold durch Mercaptan erhaltene Mercaptum-Gold ist anfangs bräunlich, färbt sich aber, wenn das Gemisch überschüssiges Mercaptan und genug Weingeist hält, beim Schütteln ziemlich bald weifs. Auch bei grofser Verdünnung mit Weingeist ist die Fällung des Goldes bei überschüssigem Mercaptan vollständig. Wird die Flüs-

sigkeit vom Mercaptumgold abgegossen und mit überschüssigem weingeistigen Dreifachchlorgold gemischt, so erhält man einen mehr pulverigen blassgrauen, nach dem Trocknen grüngrauen Niederschlag. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gibt mit Wasser einen reichlichen weifsen, nach dem Trocknen blassgelben Niederschlag, welcher sich bei viel niedrigerer Wärme zersetzt, als das Mercaptumgold, und dabei unter braungelber, dann schwarzbrauner Färbung ein rothbraunes Destillat vom Geruch des Chlorschwefels liefert. Dieser Niederschlag ist vielleicht eine Verbindung von Gold mit einem chlorhaltigen Zersetzungsproduct des Mercaptans. — Fällt man wässriges oder weingeistiges Mercaptum-Kalium durch eine ungenügende Menge von Dreifachchlorgold, so entsteht ein braungelber, sich bald weifs färbender Niederschlag von Mercaptumgold, und die Flüssigkeit riecht eigenthümlich; bei Ueberschuss von Chlorgold ist der Niederschlag chlorhaltig. ZEISE.

Darstellung. Man fügt zu der Lösung von 1 Th. gereinigtem oder reinem Mercaptan in 60 bis 70 Th. Weingeist von 0,816 spec. Gew. allmälig die Lösung von 1 Th. krystallisirtem salzsauren Chlorgold (welches im Vacuum über Kalihydrat völlig getrocknet wurde) in 15 bis 20 Th. Weingeist, so dass das Mercaptan überschüssig bleibt, setzt nach $^1/_2$ Stunde zu dem dünnschleimigen Gemenge noch mehr Weingeist, subsidirt, decanthirt, wäscht den Niederschlag erst mit kaltem, dann mit warmem Weingeist, wodurch er alles Chlor verliert, falls das Chlorgold beim Mischen nicht vorwaltete, und trocknet ihn endlich im Vacuum über Kalihydrat. ZEISE.

Eigenschaften. Weifs; im feuchten Zustande breiartig, im trocknen hart, wie Alaunerdehydrat, matt, amorph, nicht fett anzufühlen; geruchlos, selbst beim Reiben; luft- und licht-beständig. ZEISE.

Kalt im Vacuum getrocknet			ZEISE
4 C	24	9,23	9,44
5 H	5	1,92	1,93
Au	199	76,54	76,34
2 S	32	12,31	12,36
$C^4H^5AuS^2$	260	100,00	100,07

Das Mercaptumgold verändert sich noch nicht bei 190°, liefert von 225° an unter braungelber Färbung, aber ohne Schmelzung und ohne Gasentwicklung, ein klares, sehr blassgelbes Destillat, und lässt noch vor dem Glühen fast reines Gold zurück. Bisweilen sublimirt sich auch eine Spur Schwefel, und es bleibt beim Gold eine Spur Kohle. — Das *Destillat* ist ein neutrales Oel von ungefähr 1,000 spec. Gew., riecht eher nach Mercaptan, als nach Thialöl, wiewohl seine weingeistige Lösung mit Blei-, Quecksilber- und Silber-Salzen nur Spuren von Mercaptan (kein Hydrothion) verräth. Kalium entwickelt mit dem Destillat blofs anfangs ein wenig Gas und bildet wenige weifse salzartige Masse (die eine Spur Mercaptum-Kalium zu enthalten scheint, und beim Erhitzen nebst der darüberstehenden Flüssigkeit bräunlich wird, worauf beide etwas Schwefelkalium enthalten); das kalt mit Kalium behandelte Destillat, in Weingeist gelöst, reagirt schwach alkalisch, und fällt weder Blei- noch Quecksilber-Salze. Dieses Destillat ist wohl ein Gemisch von verschiedenen Zersetzungsproducten mit einer Spur Mercaptan, scheint aber kein Mercaptum, $C^4H^5S^2$, welches vielleicht nicht für sich bestehen kann, zu enthalten. ZEISE.

Mercaptum-Platin. — Man fällt weingeistiges Mercaptan durch eine ungenügende Menge von weingeistigem Zweifachchlorplatin, wäscht den reichlichen hellgelben, schlammartigen Niederschlag mit Weingeist und trocknet.

Nach dem Trocknen hellgelb und locker.

			Zeise
4 C	24	15,00	
5 H	5	3,12	
Pt	99	61,88	61,87
2 S	32	20,00	
$C^4H^5PtS^2$	160	100,00	

Die Verbindung verträgt eine fast bis zum Glühen gehende Hitze, ehe sie schwarz wird, und liefert bei der trocknen Destillation eine dünne Flüssigkeit, welche flüchtiger ist und anders riecht, als die aus dem Mercaptumgold erhaltene. Der Rückstand zeigt bei verstärkter Hitze ein Erglimmen, und bleibt schwarz; hierauf an der Luft geglüht, lässt er unter Bildung von schwefliger Säure Platin; also ist er Schwefelplatin. Zeise.

Das Mercaptan löst sich ein wenig in schwachem *Weingeist*, mischt sich mit starkem nach jedem Verhältniss, und wird aus diesem nur durch gröfsere Mengen von Wasser reichlich ausgeschieden. — Auch mit *Aether* mischt es sich nach jedem Verhältniss. Zeise.

Zeise's indifferentes schwefelhaltendes Oel.

Zeise erhielt bei verschiedenen Gelegenheiten ein besonderes Oel, welches Er zum Theil als indifferentes bezeichnet, und welches sowohl vom Schwefelvinafer, als vom Mercaptan, als vom Thialöl verschieden ist.

Es bildet sich in kleiner Menge bei der Bereitung des Mercaptans aus Hydrothionschwefelbaryum und weinschwefelsaurem Salz, daher man das Mercaptan hiervon zu reinigen hat; auch gehen bei der Bereitung des Thialöls aus Zweifachschwefelbaryum und weinschwefelsaurem Salz kleine Mengen von indifferentem Oel und von Mercaptan mit dem Thialöl über. Aber am reichlichsten erhält man dieses Oel, mit ungefähr $\frac{1}{11}$ Mercaptan gemischt, bei der Destillation von 1 At. Einfachschwefelbaryum mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 1 At. weinschwefelsaurem Baryt. Das Gemisch wird bei 60° trübe, hierauf schleimig, und bedeckt sich mit Schaum, und lässt nach beendigter Destillation blofs schwefelsauren Baryt. Bei zu viel Wasser bleibt Alles im wässrigen Destillat gelöst. Das neben dem wässrigen Destillat (welches frei von Weingeist ist) erhaltene ölige Gemisch dieses Oels mit Mercaptan zeigt einen bei 70° anfangenden und auf 102° steigenden Siedpunct, und lässt sich durch viele theilweise Destillationen in einen flüchtigeren Theil, das Mercaptan, und in einen fixeren, das indifferente Oel scheiden. Letzteres lässt sich noch durch Schütteln mit Bleioxyd und Wasser von den letzten Mengen des Mercaptans und durch Rectification über Chlorcalcium vom Wasser befreien.

So ist es ein wasserhelles Oel von 0,8449 spec. Gewicht bei 18°. Es riecht lauchartig, nicht dem Thialöl, aber dem Mercaptan ähnlich, doch schwächer, und weniger ätherisch. Es ist neutral. Es verbrennt mit röthlicherer Flamme, als das Mercaptan, viel schweflige Säure erzeugend. Es löst sich leichter in Wasser, als Mercaptan; seine weingeistige Lösung trübt nicht die Salze des Bleies und Quecksilbers. Es hält 22,26 Proc. C; 10,82 H; 27,99 S; 38,93 O, ungefähr = $C^4H^{12}S^2O^6$ = Mercaptan + 6 Aq. Zeise.

Thialöl. $C^4H^5S^2$.

Zeise. *Pogg.* 31, 371.
Pyr. Morin. *Bibl. univ.* 1839, Nov. 150; auch *Pogg.* 48, 483; auch *J. pr. Chem.* 19, 417.
Löwig. *Pogg.* 37, 550. — Löwig u. Weidmann. *Pogg.* 49, 326.
Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 263; auch *Ann. Pharm.* 61, 98.

Zweifach-Schwefeläthyl, Bisulfure d'Éthyle. — Von ZEISE zuerst bemerkt.

Bildung. 1. Beim Zusammenbringen eines weinschwefelsauren Alkalis mit Mehrfachschwefelkalium. ZEISE. $C^4H^5KO^2,2SO^3 + KS^2 = C^4H^5S^2 + 2(KO,SO^3)$. Hält das Schwefelkalium mehr als 2 At. Schwefel, so fällt dieser Ueberschuss nieder. — ZEISE stellte das Thialöl aufserdem dar, indem Er weinschwefelsaures Weinöl mit weingeistigem oder wässrigem Mehrfachschwefelkalium zusammenbrachte; im ersteren Falle fiel schwefelsaures Kali nieder und das Thialöl blieb im Weingeist gelöst; im letzteren senkte es sich unter die wässrige Lösung des schwefelsauren Kalis. Es fragt sich, ob hierbei nicht ein Gemisch aus Thialöl und einem durch Hydrothion umgewandelten Weinöl erhalten wurde.

2. Bei der Zersetzung von wässrigem [Zweifach-] Schwefelkalium durch Oxalvinester. LÖWIG. $2C^4H^5O,C^4O^6 + 2KS^2 = 2C^4H^5S^2 + C^4K^2O^8$.

3. Bei der Zersetzung des schwefligsauren Schwefeläthyls durch Kalilauge. LÖWIG u. WEIDMANN.

Darstellung. Man destillirt ein Gemenge von 2 Th. Fünffachschwefelkalium und 3 Th. weinschwefelsaurem Kali in einer Retorte mit 5 Th. Wasser, giefst, wenn der Rückstand dick wird, wieder Wasser hinzu, destillirt wieder, und wiederholt dieses 3 bis 4 mal, so lange noch Oel übergeht. Wendet man ein gröfseres Verhältnifs von Fünffachschwefelkalium an, so erhält man ein sehr unreines Oel. Man trennt das noch unreine gelbe Thialöl vom mit übergegangenen Wasser, schüttelt es einigemal mit grofsen Mengen frischen Wassers, trocknet es einige Tage über Chlorcalcium, destillirt von diesem Oele, welches ein fixeres beigemischt enthält (daher sein Siedpunct von 151° auf 200° steigt), zuerst so viel ab, als bis zu 190° übergeht, dann von diesem Destillate alles zwischen 151° und 180° Uebergehende, u. s. f., bis man ein bei 151° ohne Rückstand übergehendes Destillat erhält. Dieses beträgt ungefähr die Hälfte des unreinen Oels. MORIN.

Durch Zusammenreiben von Schwefelkalium (durch Glühen von einfachschwefelsaurem Kali mit Kohle erhalten) mit Oxalvinester zu einem dicken Brei, und Destillation bei sehr langsam steigender Hitze, unter öfterem Zurückgiefsen des Destillats, erhielt LÖWIG ein Destillat, welches, durch längeres Schütteln mit concentrirtem Kali oder Schwefelbaryum vom Oxalvinester befreit, und über Chlorcalcium rectificirt, folgende Verhältnisse zeigte: Wasserhelle Flüssigkeit, leichter als Wasser, riecht widrig nach *Asa foetida*, so dass ein Tropfen einen grofsen Raum mit dem Geruch erfüllt; schmeckt anhaltend süfs; neutral gegen Pflanzenfarben. Verbrennt mit blauer Flamme, unter Bildung schwefliger Säure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit wässrigem Kali, zerfällt aber bei der Destillation mit gepulvertem Kalihydrat einem kleinen Theile nach in Schwefelkalium und Weingeist, und gibt mit weingeistigem Kali einen dem Mercaptum-Kalium ähnlichen Niederschlag. Fällt in Weingeist gelösten Bleizucker gelb, ohne jedoch auf das Quecksilberoxyd einzuwirken. Entwickelt mit Kalium bei Mittelwärme nur wenige Blasen. Löst sich wenig in Wasser, ihm seinen Geruch und Geschmack mittheilend, und mischt sich nach allen Verhältnissen mit Weingeist und Vinäther. — Diese Flüssigkeit erklärte LÖWIG (*Pogg.* 37, 550) für Schwefelvinafer, C^4H^5S; aber später fand LÖWIG (*Chem. d. org. Verbind.* Aufl. 1, 1, 464) mittelst der Analyse, dass dieser Körper $C^4H^5S^2$ sei. Doch zeigen sich im spec. Gew., Geschmack, Verhalten gegen Quecksilberoxyd u. s. w. Verschiedenheiten von dem $C^4H^5S^2$ von MORIN.

Eigenschaften. Hat ungefähr das spec. Gew. des Wassers, so dass

es zuerst darauf schwimmt, dann, vielleicht unter Aufnahme von Wasser, darin niedersinkt. Siedet bei 151°, und geht unzersetzt über. Neutral gegen Pflanzenfarben. Riecht sehr stark und widrig knoblauchartig; sein Einathmen macht leicht Kopfweh; schmeckt zuerst scharf, dann süfslich; erregt zu 10 Tropfen bei Kaninchen convulsivische Bewegungen, von welchen sie sich wieder erholen. MORIN. Spec. Gew. des Dampfes = 4,270. CAHOURS.

			MORIN	LÖWIG u. WEIDM.		Maafs	Dichte
4 C	24	39,34	39,38	39,18	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	8,20	8,26	8,46	H-Gas	5	0,3465
2 S	32	52,46	52,65	52,83	S-Dampf	$\frac{1}{3}$	2,2186
$C^4H^5S^2$	61	100,00	100,29	100,47		1	4,2291

Das von LÖWIG u. WEIDMANN analysirte Thialöl rührte von der Zersetzung des schwefligsauren Schwefeläthyls durch Kali her. — Die Formel des Thialöls entspricht nicht der Kerntheorie, falls man sie nicht verdoppelt, wozu die Dampfdichte einen Grund geben würde.

Zersetzungen. 1. Das Thialöl verbrennt mit blauer Flamme, unter Bildung von schwefliger Säure. MORIN. — 2. Es wird durch Chlor stark zersetzt, besonders im Sonnenlichte. CAHOURS. — 3. Es liefert mit Brom unter Wärmeentwicklung ein Gemisch, welches sich völlig in Wasser löst, und bei der Destillation eine stechend nach Hydrobrom und zugleich etwas gewürzhaft riechende Flüssigkeit übergehen lässt. MORIN. — 4. Mit rauchender Salpetersäure gekocht, liefert es unter heftiger Wirkung eine farblose Flüssigkeit, welche nicht mehr knoblauchartig riecht, aufser beim Uebersättigen mit Kali, und welche zwar das Chlorbaryum fällt, aber weniger schwefelsauren Baryt liefert, als es der Fall sein müsste, wenn aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt worden wäre. MORIN. Mäfsig starke Salpetersäure wirkt heftig ein, und bildet, aufser Schwefelsäure, eine gepaarte Säure [weinschweflige Säure?], welche mit Kali, Baryt und Bleioxyd in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze erzeugt. CAHOURS. — 5. Vitriolöl zersetzt das Thialöl beim Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure. MORIN. — 6. Concentrirte Kalilauge zersetzt es erst beim Kochen und bei Luftzutritt, eine milchige Flüssigkeit bildend. MORIN. — 7. Das Thialöl bildet mit Quecksilberoxyd langsam eine gelbe Masse, und seine weingeistige Lösung fällt den Aetzsublimat in weifsen, den Bleizucker in gelbweifsen Flocken. MORIN.

Das Thialöl löst sich sehr wenig in *Wasser* und *wässriger Salzsäure*, nicht in kaltem Vitriolöl, und nach jedem Verhältnisse in *Weingeist* und *Aether*, welcher letztere es dem Wasser vollständig entzieht. MORIN.

Nach CAHOURS (*N. Ann Chim. Phys.* 18, 264) gibt es auch ein *Dreifachschwefeläthyl, Trisulfure d'Éthyle* = $C^4H^5S^3$; denn bei der Destillation von Fünffachschwefelkalium mit weinschwefelsaurem Kalk erhält man zwar ein an Thialöl reiches Destillat; wenn man aber dieses rectificirt, so geht zuerst Thialöl und zuletzt gelbliches $C^4H^5S^3$ über, welches sehr wenig flüchtig ist, und welches sich gegen Chlor und Salpetersäure wie das Thialöl verhält.

Mischt man in Weingeist gelösten Oxalvinester mit in Weingeist gelöstem Fünffachschwefelkalium, so fällt Wasser hieraus einen weifsen, schmelzbaren, süfsschmeckenden, mit blauer Flamme und Schwefelgeruch verbrennenden,

leicht in Weingeist löslichen Körper, vielleicht *Fünffachschwefeläthyl*, $C^4H^5S^5$. Löwig (*Chem d. org. Verb.* Aufl. 1, 1, 464).

Zweifach-Schwefelvine. C^4H^4,S^2.

Löwig u. Weidmann (1840). *Pogg.* 49, 123; auch *J. pr. Chem.* 19, 426.

Einfachschwefelätherin von Löwig u. Weidmann, welche die Formel C^2H^2S annehmen, wiewohl die Verbindung nicht in die Forme-, sondern in die Vine-Reihe gehört. [*Fevine.*]

Ein Gemisch von weingeistigem Einfachschwefelkalium und Oel des ölbildenden Gases, $C^4H^4Cl^2$, setzt an der Luft (vergl. IV, 698) diese Verbindung als ein weifses Pulver ab, welches man auf dem Filter wäscht und trocknet.

Schneeweifses, sehr lockeres Pulver. Bisweilen ist es gelblich und backt beim Erhitzen zusammen.

Bei der trocknen Destillation liefert es ähnliche Producte, wie die folgende Verbindung $C^4H^4S^4$.

			Löwig u. Weidmann Probe 1	Löwig u. Weidmann Probe 2
4 C	24	40,00	39,25	36,18
4 H	4	6,67	6,60	6,07
2 S	32	53,33	53,04	58,16
C^4H^4,S^2	60	100,00	98,89	100,41

Vierfach-Schwefelvine. C^4H^4,S^4.

Löwig u. Weidmann (1839). *Pogg.* 46, 84. — *Pogg.* 49, 128; auch *J. pr. Chem.* 19, 432.

Zweifachschwefelätherin, $C^2H^2S^2$, von Löwig u. Weidmann [*Fovine*].

Die weingeistige Lösung des durch Glühen von [zweifach?] schwefelsaurem Kali mit Kohle erhaltenen Schwefelkaliums, mit dem Oele des ölbildenden Gases im verschlossenen Gefäfse hingestellt, setzt allmälig, nach 14 Tagen vollständig, ein weifses Pulver ab, welches mit Wasser gewaschen, und getrocknet wird.

Gelbliches, sehr zartes Pulver, etwas über 100° schmelzend, von süfslichem Geschmack.

			Löwig u. Weidmann
4 C	24	26,09	26,13
4 H	4	4,35	4,74
4 S	64	69,56	69,87
C^4H^4,S^4	92	100,00	100,74

[Essigsäure, worin der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.]

Die Verbindung entwickelt bei der trocknen Destillation unter Kochen brennbare Gase und eine gelbliche Flüssigkeit, die Schwefel hält, und lässt eine schwammige, Schwefel-haltende Kohle. Sie verbrennt an der Luft mit blauer Flamme, unter Bildung von schwefliger Säure. — In trocknem Chlorgas färbt sie sich anfangs grünlich, und schmilzt dann unter Bildung von Salzsäure und Chlorschwefel zu einer erst dunkelgrünen, dann schwarzen, sich verdickenden Flüssigkeit. Wässriges Chlor wirkt nur langsam ein, und löst die Verbindung selbst nach Monaten nur unvollständig zu einer Flüssigkeit, welche neben Salzsäure eine schwefelhaltende Säure hält, die

mit Baryt ein leicht lösliches Salz bildet. — Trocknes Brom verwandelt die Verbindung unter Bildung von Hydrobrom und Bromschwefel in eine dunkelgrüne Flüssigkeit, welche, durch Destillation über Kali vom Bromschwefel befreit, ein flüchtiges Oel von widrig süfslichem Geruch darstellt. — Durch rauchende Salpetersäure wird das Vierfach-Schwefelvine unter reichlicher Entwicklung salpetriger Dämpfe in Schwefelsäure und Sulfätherinschwefelsäure verwandelt; eben so durch verdünnte Salpetersäure, welche anfangs nicht einwirkt, bis sie sich allmälig damit bis zum lebhaften Aufbrausen erhitzt. — Concentrirte Kalilauge nimmt selbst bei längerem Kochen nur sehr wenig Vierfach-Schwefelvine auf, wovon das Meiste beim Erkalten wieder niederfällt; das ungelöst gebliebene ist zusammengebacken, hat aber noch die frühere Zusammensetzung. Löwig u. Weidmann.

Zehnfach-Schwefelvine? C^4H^4,S^{10}.

Löwig u. Weidmann (1840). *Pogg.* 49, 123; auch *J. pr. Chem.* 19, 426.

Weingeistiges Fünffach- oder Dreifach-Schwefelkalium, mit dem Oel des ölerzeugenden Gases gemischt, gibt bei abgehaltener Luft einen gelblichen Niederschlag, welcher sich allmälig zu einer zusammenhängenden, dem geronnenen Eiweifs ähnlichen Masse vereinigt. Dieser, auf dem Filter mit Wasser gewaschen, erweicht sich beim Trocknen auf dem Wasserbade, und sintert zu einer dunkler gelben, glänzenden und elastischen Masse zusammen. Er entwickelt in der Hitze einen stechenden, die Augen reizenden Geruch, schmilzt über 100°, doch zersetzt er sich nahe über dem Schmelzpuncte, ähnliche Producte, wie die vorhergehenden Verbindungen liefernd. Er löst sich in rauchender Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe; in warmer verdünnter Salpetersäure löst er sich langsam, ein Skelet von Schwefel lassend, zu Schwefelsäure und zu Sulfätherinschwefelsäure. — In Kalilauge bleibt er auch bei längerem Kochen unverändert und tritt keine Spur Schwefel ab. — Er löst sich wenig im Oel des ölbildenden Gases und in dessen Gemisch mit Weingeist.

			Löwig u. Weidmann	
			Aus KS^5	Aus KS^3
4 C	24	12,76	12,88	12,27
4 H	4	2,13	2,18	2,34
10 S	160	85,11	84,82	85,41
$C^4H^4S^{10}$	188	100,00	99,88	100,02

Warum das KS^3 nicht $C^4H^4S^6$ liefert, sondern $C^4H^4S^{10}$, wird (IV, 698) zu erklären versucht.

Selen-Vinafer. $C^4H^5Se = C^4H^4,HSe$.

Selenäthyl, Selenwasserstoffäther.

Feingepulvertes Selenkalium, mit reinem Oxalvinester zu einem dicken Brei gemengt, in der Retorte einige Stunden gelinde erwärmt, hierauf destillirt, liefert eine dem Schwefelvinafer ähnlich riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche beim Anzünden mit Rettiggeruch und unter Absatz von Selen verbrennt. Löwig (*Pogg.* 37, 552). — Nach Löwig (*Organ. Verbind.* Aufl. 2, 2, 432) erhält man die Verbindung durch Destillation von Selenkalium mit wässrigem weinschwefelsauren Kali.

Bei der Bereitung des Selenmercaptans (s. u.) geht nach diesem bei verstärkter Hitze eine Flüssigkeit über, welche ein Gemisch von Einfach- und Zweifach-Selenäthyl (C^4H^5Se und $C^4H^5Se^2$) oder von Selenmercaptan und Zweifach-Selenäthyl zu sein scheint. Sie ist gelb, schwerer als Wasser, von höchst widrigem Geruch, verbrennt, wie das Selenmercaptan, wirkt nicht auf Quecksilber, und hält 63,73 Proc. Selen. SIEMENS (*Ann. Pharm.* 61, 360).

Selenmercaptan. $C^4H^6Se^2 = C^4H^4,H^2Se^2$.

WÖHLER u. SIEMENS (1846). *Ann. Pharm.* 61, 360.

Man sättigt wässriges Kali in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Apparate mit Hydroselengas, und destillirt die so erhaltene Lösung von Hydroselen-Selenkalium bei möglichst abgehaltener Luft mit concentrirtem weinschwefelsauren Kalk. Nach der Entwicklung von Hydroselengas geht Wasser mit einer gelben schweren, furchtbar stinkenden Flüssigkeit über. Diese wird vom wässrigen Destillat getrennt, mit Chlorcalcium zusammengestellt, und bei gewechselter Vorlage destillirt, wobei zuerst das Selenmercaptan, dann der Selenvinafer (s. o.) übergeht.

Das Selenmercaptan ist eine wasserhelle dünne Flüssigkeit, schwerer als Wasser, weit über 100° siedend, höchst widrig, den Kakodyl-Verbindungen ähnlich riechend.

Es brennt mit einer satt hellblau gefärbten Flamme unter dicken weifsen und rothen Nebeln von seleniger Säure und Selen. — Der Dampf, durch eine schwach glühende Röhre geleitet, wird unter Abscheidung von Selen völlig zersetzt. — Das Selenmercaptan, mit chlorsaurem Kali gemengt, entflammt sich bei Zusatz von Salzsäure unter Explosion. Durch Chlor oder Salpetersäure scheint es sich nicht vollständig oxydiren zu lassen. — In Dampfgestalt über glühenden Kupferdrath geleitet, bildet es unter völliger Zersetzung krystallisches Selenkupfer, unter Entwicklung eines Geruchs nach Benzol, und höchst geringem Absatz von Kohle. Hierbei nimmt das Kupfer aus 100 Th. Selenmercaptan 68,05 Th. Selen auf.

Das Selenmercaptan löst sich nicht in Wasser. Mit Quecksilberoxyd bildet es unter Erhitzung und Zischen einen gelben, leicht schmelzbaren Körper, der sich in heifsem Weingeist löst und sich daraus beim Erkalten amorph abscheidet. Auch gibt die weingeistige Lösung des Selenmercaptans mit Aetzsublimat einen dicken gelben Niederschlag. WÖHLER u. SIEMENS.

			WÖHLER u. SIEMENS
4 C	24	21,82	
6 H	6	5,45	
2 Se	80	72,73	68,05
$C^4H^6Se^2$	110	100,00	

Wahrscheinlich enthielt das analysirte Selenmercaptan Selenvinafer beigemischt, und lieferte daher zu wenig Selen. WÖHLER u. SIEMENS.

Iodvinafer. C^4H^4,HJ.

Gay-Lussac. *Ann. Chim.* 91, 89; auch *Schw.* 13, 449 u. 14, 63; auch *Gilb.* 49, 259.
Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 25, 323; auch *Mag. Pharm.* 9, 148. — *Ann. Chim. Phys.* 42, 119; auch *J. Pharm.* 15, 444.
Emil Kopp. *N. J. Pharm.* 6, 109; auch *Compt. rend.* 18, 871; auch *J. pr. Chem.* 33, 182.
Rich. Marchand. *J. pr. Chem.* 33, 186.

Hydriodnaphtha, Iodwasserstoffäther, Iodäthyl, Éther hydriodique, Iodure d'Éthyle. — Von Gay-Lussac 1815 entdeckt.

Darstellung. 1. 2 Maafs absoluter Weingeist werden mit 1 M. hydriodiger Säure von 1,7 spec. Gew. destillirt. Das wasserhelle, nicht saure Destillat setzt bei Wasserzusatz den mit Wasser zu waschenden Afer ab. Gay-Lussac. — 2. Man bringt in eine tubulirte Retorte, welche 22,5 Th. Weingeist von 37° Bm hält, ein Gemisch aus 1 Th. Phosphor und 8 Th. Iod, fügt dazu noch so viel Iod, als zur völligen Lösung des Iodphosphors nöthig ist, destillirt, so lange etwas Geistiges übergeht, und scheidet aus dem Destillate den Afer durch kaltes Wasser. Destillirt man den Rückstand in der Retorte noch mit 7,5 Th. Weingeist, so erhält man noch etwas Afer. Serullas. — Oder besser: Man wirft in 40 Th. Weingeist von 38° Bm und 16 Th. Iod unter Schütteln 1 Th. Phosphor in kleinen Stücken, destillirt unter Kochen fast Alles über, bringt zum Rückstand noch 10 Th. Weingeist und destillirt wieder. Serullas.

3. Man löst Iod in 85-procentigem Weingeist, fügt dazu Phosphor, bis die Lösung entfärbt ist, fügt dann wieder unter fortwährender Abkühlung von aufsen Iod hinzu, dann wieder Phosphor bis zur Entfärbung, und fährt so fort, bis sich etwas schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit erhält man fast so viel Afer, wie die Berechnung angibt. Der Rückstand ist ein sehr saures flüssiges Gemisch von Phosphorsäure, Weinphosphorsäure und wenig Hydriod, worin rothes Phosphoroxyd schwimmt. E. Kopp.

4. Man schüttelt in einer Flasche von $^1/_2$ Liter 50 Gramm Iod und 200 bis 300 Gramm absoluten Weingeist zusammen, senkt eine Phosphorstange hinein, welche durch einen unten spiralförmig gewundenen Platindrath, der oben im luftdicht schliefsenden Kork befestigt ist, gehalten wird, schüttelt die Flüssigkeit nach ihrer Entfärbung, um noch den Rest des Iods zu lösen, trägt wiederholt frisches Iod hinein, entfärbt immer wieder durch die Phosphorstange u. s. w., destillirt die entfärbte Flüssigkeit nach der Entfernung des Phosphors, bis auf $^1/_5$, und scheidet den Afer durch Wasser vom Weingeist. — Bei dieser Weise wird die Berührung von festem Iod und Phosphor gehindert, wodurch viel Wärme entwickelt und eine rothbraune, aus Phosphoroxyd und Iodphosphor bestehende Masse gebildet werden würde. Hierbei liefern 252 Th. (2 At.) Iod unter Verzehrung von 63,5 Th. ($^2/_5$ At.) Phosphor nur 146 Th. (fast 1 At.) Iodvinafer. Der Rückstand in der Retorte besteht aus Weinphosphorsäure, wenig Hydriod und einer Iodhaltenden organischen Säure. Hat man den Phosphor vor der Destillation nicht sogleich von der entfärbten Flüssigkeit getrennt, so hält der Afer Phosphor, wodurch sein Siedpunct auf 73° erhöht werden kann; aber durch De-

stillation mit etwas Iod lässt er sich vom Phosphor und hierauf durch Schütteln mit Quecksilber bis zur Entfärbung und Destillation vom überschüssigen Iod befreien. Durch längeres Zusammenstellen mit Chlorcalcium und Destillation wird er völlig entwässert. R. MARCHAND.

Zufolge der Angabe von E. KOPP würde die Gleichung für die Bildung des Iodvinafers durch Iod und Phosphor sein: $5C^4H^6O^2 + 5J + P = 5C^4H^5J + 5HO + PO^5$; dagegen nach MARCHAND: $5C^4H^6O^2 + 10J + 2P = 5C^4H^5J + 5HJ + 2PO^5$. Die Phosphorsäure bildet dann in beiden Fällen noch mit einem andern Theil des Weingeists Weinphosphorsäure; und das Hydriod müsste nach MARCHAND noch eine iodhaltende organische Säure liefern.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit; spec. Gew. bei 23,3° = 1,9206. Kocht bei 64,6°; das spec. Gew. seines Dampfes = 5,4749 [5,417, MARCHAND]. — Reagirt nicht sauer; riecht stark und eigenthümlich. GAY-LUSSAC.

			MARCHAND		Maafs	Dichte
4 C	24	15,48	15,31	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	3,23	3,28	H-Gas	5	0,3465
J	126	81,29		J-Dampf	1	8,7356
C^4H^5J	155	100,00		Afer-Dampf	2	10,7461
					1	5,3730

Zersetzungen. Der Afer, in Dampfgestalt durch eine glühende Röhre geleitet, liefert: Sehr braune hydriodige Säure, kohlenhaltiges brennbares Gas, wenig Kohle und eine in der Röhre abgesetzte iodhaltende, unter 100° schmelzende, unentzündliche, wachsähnliche, in Wasser, Alkalien und Säuren unlösliche Materie. GAY-LUSSAC. Bei Anwendung einer dunkelroth glühenden engen Glasröhre erhält man ein Gemenge von 2 Maafs Vinegas auf 1 M. Wasserstoffgas, und einen, mit freiem Iod verunreinigten, braunrothen krystallischen Körper, welcher $C^4H^4J^2$ ist. E. KOPP. Nach der Gleichung: $2C^4H^5J = C^4H^4J^2 + C^4H^4 + 2H$ sollten Vinegas und Wasserstoffgas zu gleichen Maafsen erhalten werden. — 2. Er verbreitet auf glühenden Kohlen violette Dämpfe, ohne sich zu entzünden. GAY-LUSSAC. — 3. Er färbt sich an der Luft in einigen Tagen rosenroth, durch freiwerdendes Iod. GAY-LUSSAC. — 4. Trocknes Chlorgas, bei Mittelwärme hindurchgeleitet, schlägt plötzlich, unter Entwicklung von Chlorvinafer, Iod nieder. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 152; auch *Ann. Pharm.* 35, 162; auch *J. pr. Chem.* 21, 374). $C^4H^5J + Cl = C^4H^5Cl + J$. — Bei längerem Einwirken des Chlors wird das ausgeschiedene Iod in Chloriod verwandelt. MARCHAND. — 5. Auch Salpetersäure scheidet sogleich Iod ab. R. MARCHAND. — 6. Durch Vitriolöl wird der Afer ziemlich rasch gebräunt. GAY-LUSSAC. — 7. Der Dampf des Afers, über heifses Kalkkalihydrat geleitet, entwickelt reines Vinegas. DUMAS u. STAS. $C^4H^5J + KO = C^4H^4 + KJ + HO$. — Wässriges Kali wirkt nicht sogleich zersetzend. Kalium lässt sich im Afer ohne Veränderung aufbewahren. GAY-LUSSAC.

Verbindungen. Der Iodvinafer löst sich nur sehr wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist*. GAY-LUSSAC.

Zweifach-Iodvine. C^4H^4,J^2.

FARADAY. *Ann. Phil.* 18, 118; Ausz. *Schw.* 31, 488; Ausz. *Pogg.* 5, 325. — *Quart. J. of Sc.* 13, 429; auch *Schw.* 36, 237.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 59, 367; auch *Ann. Pharm.* 15, 67.

D'Arcet. *L'Institut* 1835. Nr. 105; auch *J. pr. Chem.* 5, 28.
E. Kopp. *N. J. Pharm.* 6, 110; auch *Compt. rend.* 18, 871; auch *J. pr. Chem.* 33, 182.

Faraday's Iodkohlenwasserstoff, Iodelayl, iodwasserstoffsaures Iodacetyl, Iodure élaylique, Hydriodate d'Iodure d'Aldehydène. [*Schevine.*] — Von Faraday 1821 entdeckt.

Bildung und Darstellung. 1. Iod, in einer mit Vinegas gefüllten Flasche der Sonne dargeboten, verdichtet es allmälig, ohne Bildung von Hydriod, zu Krystallen, welche durch wässriges Kali vom überschüssigen Iod zu befreien sind. Faraday. Die Iodkörnchen werden anfangs halb flüssig, es entwickeln sich rothbraune Dämpfe, und nach 4stündigem Einwirken des Tageslichts bilden sich farblose Nadeln der Verbindung. Aber bei 18tägigem Einwirken entstehen noch andere Producte; auf dem Boden sammelt sich eine schwarzgrüne Flüssigkeit, im Wasser niedersinkend, ohne sich darin zu lösen, aber beim Erhitzen mit einigen Tropfen Wasser unter schwacher Explosion in Vinegas und eine gelbrothe verdampfende Flüssigkeit zerfallend. Beim Erhitzen für sich entwickelt die schwarzgrüne Flüssigkeit Vinegas, dann Hydriodgas, dann die obige gelbrothe Flüssigkeit und auch schwarze Flüssigkeit, die im vorgeschlagenen Wasser zu Boden sinkt. Lässt man von der schwarzgrünen Flüssigkeit das Flüssige abtröpfeln, und zieht aus dem Rest durch kochenden Weingeist die krystallische Verbindung von Faraday, so bleibt ein eigenthümlicher grüner oder grünschwarzer amorpher Iodkohlenwasserstoff, welcher auch früher von Kemp bemerkt wurde. Derselbe ist leichter als Vitriolöl, ohne Geschmack und Geruch, schmilzt unter Zersetzung, und löst sich weder in Weingeist, noch in Aether, daher er durch Auskochen mit Weingeist von den anhängenden Krystallen von Faraday's Verbindung befreit werden kann; er brennt mit heller Flamme. Bei seiner trocknen Destillation liefert er eine dunkelrothbraune Flüssigkeit vom Geruch der *Asa foetida.* Inglis (*Phil. Mag. J.* 8, 14; auch *J. pr. Chem.* 7, 401). — 2. Die Faraday'sche Verbindung bildet sich auch im Schatten, nur viel langsamer, als in der Sonne, aufser wenn man erwärmt. Man leite daher gereinigtes Vinegas in einen langhalsigen Kolben, in welchem Iod auf 50 bis 60° erwärmt wird. Das Iod liefert unter Schmelzung und brauner Färbung ein Sublimat von gelblichen Nadeln, die unter Hinzutreten von mehr Vinegas ganz weifs werden. Man wäscht sie erst mit Kali- oder Ammoniak-haltendem, dann mit reinem Wasser, und trocknet sie im Vacuum, wobei sie sich etwas gelb färben. Wenn man diese jedoch mit etwas Quecksilber in einem Strome trockner Luft auf 45 bis 50° erwärmt, so lässt sich die Verbindung in farblosen Nadeln sublimirt erhalten. Regnault. — 3. Man leitet den Dampf des Iodvinafers durch eine dunkelroth glühende enge Glasröhre, befreit das in der Röhre abgesetzte noch braunrothe Iodvine durch kochende Kalilauge vom freien Iod, löst den geschmolzenen Rückstand nach dem Erstarren in kochendem Weingeist, presst die beim Erkalten gebildeten gelbweifsen Nadeln stark aus, und bietet sie der Luft dar, an der sie ganz weifs werden. E. Kopp. — 4. Leitet man das durch trockne Destillation der Steinkohle erhaltene Gas langsam und fortgesetzt über Iod, so bilden sich, neben andern Producten, auch Iodoform und Iodvine, welche man durch Weingeist ausziehen und durch wässriges Kali fällen kann. Johnston (*Phil. Mag. J.* 17, 1; auch *J. pr. Chem.* 21, 115).

Eigenschaften. Farblose Säulen und Tafeln, Faraday. Farblose seidenglänzende Nadeln, Regnault. Zerreiblich, Faraday; biegsam

und von 2,07 spec. Gew., E. KOPP. Schmilzt bei 73°, REGNAULT, bei 70°, E. KOPP, zu einem gelblichen Oel, welches beim Erkalten krystallisch erstarrt, KOPP. Lässt sich unter 80° unzersetzt sublimiren. KOPP. Riecht gewürzhaft und schmeckt süfslich. FARADAY. Der Dampf reizt zu Thränen und macht Kopfweh. REGNAULT.

			FARADAY	REGNAULT	D'ARCET	E. KOPP
4 C	24	8,57	8,85	8,58	8,51	8,40
4 H	4	1,43	1,43	1,46	1,60	1,57
2 J	252	90,00			89,89	89,70
$C^4H^4J^2$	280	100,00			100,00	99,67

Lässt sich auch betrachten als C^4H^3J,HJ.

Zersetzungen. 1. Es zerfällt beim Erhitzen in Iod und in Vinegas. FARADAY. Die Zersetzung erfolgt langsam schon bei Mittelwärme im Vacuum, etwas schneller bei einwirkendem Tageslichte; über den Schmelzpunct hinaus erhitzt, bräunt sich das Iodvine und zersetzt sich völlig. REGNAULT. Es fängt bei 84° an sich zu zersetzen, und wird durch sich ausscheidendes Iod immer dunkler gelbroth. Bei noch stärkerem Erhitzen verdampft es, theilweise in Iod und brennbares Gas zersetzt, aber ein Theil sublimirt sich unverändert, nur durch Iod gebräunt. E. KOPP. — 2. Es verbrennt nur in der Weingeistflamme, unter Entwicklung von Iod und Hydriod. FARADAY. — 3. Chlorgas, über die Krystalle geleitet, liefert unter Wärmeentwicklung Chlorvine ($C^4H^4Cl^2$) und gelbe Krystalle von Dreifachchloriod, und eben so bildet Brom unter Wärmeentwicklung Bromvine ($C^4H^4Br^2$) und Bromiod. REGNAULT. — 4. Concentrirte Salpetersäure entwickelt sogleich salpetrige Dämpfe und scheidet Iod aus. E. KOPP. — 5. Unter Vitriolöl zersetzt es sich bei 150 bis 200°. FARADAY. — 6. Beim Kochen mit concentrirtem wässrigen Kali verdampft es gröfstentheils unverändert; ein kleiner Theil zerfällt in Vinegas und in Iod, welches beim Kali bleibt. KOPP. Aber mit weingeistigem Kali zersetzt es sich schon bei Mittelwärme unter Entwicklung eines knoblauchartig riechenden Gases (wohl Gemenge von Vinegas und dem Dampf von C^4H^3J). Hat die Zersetzung bei Mittelwärme aufgehört, so fängt sie bei 50 bis 60° wieder an, und setzt sich bis zur Beendigung fort. REGNAULT. Beim Kochen mit weingeistigem Kali zerfällt ein Theil der Verbindung in Vinegas und, beim Kali zurückbleibendes Iod, und der andere in C^4H^3J und Iodkalium. E. KOPP. — 7. Der Dampf, über glühendes Kupfer, FARADAY, oder Eisen, KOPP, geleitet, zerfällt in Iodmetall und Vinegas. Kalium bewirkt diese Zersetzung schon bei Mittelwärme. REGNAULT. — 8. Beim Erhitzen mit Cyanquecksilber erhält man Iodquecksilber, Iodcyan und brennbares Gas. KOPP. Wohl so: $C^4H^4J^2 + C^2NHg = HgJ + C^2NJ + C^4H^4$.

Verbindungen. Es löst sich nicht in *Wasser*.

Es löst sich in *Weingeist*, jedoch viel sparsamer, als die entsprechenden Verbindungen des Broms und Chlors. REGNAULT.

Seine weingeistige Lösung, mit der des *Cyanquecksilbers* gemischt, liefert weifse Nadeln, in der Wärme schmelzbar, sich bei 80° noch nicht zersetzend, aber bei stärkerem Erhitzen in Iodquecksilber, Iodcyan, Vinegas und wenig Kohle zerfallend, also wohl $C^4H^4J^2,HgCy$. E. KOPP.

Bromvinafer. C^4H^4,HBr.

SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 34, 99; auch *Schw.* 49, 241; auch *Pogg.* 9, 338; auch *N. Tr.* 15, 2, 12.
LÖWIG. *Ann. Pharm.* 3, 291.

Hydrobromnaphtha, Bromwasserstoffäther, Bromäthyl, Éther hydrobromique s. bromhydrique, Bromure d'Éthyle. [*Lamavine.*] — Von SERULLAS 1827 entdeckt.

Darstellung. 1. Man fügt in einer tubulirten Retorte zu 1 Th. Phosphor und 40 Th. Weingeist von 38° Bm nach und nach 7 bis 8 Th. Brom, welches unter Wärmeentwicklung Hydrobrom und phosphorige Säure erzeugt, destillirt nach Verschliefsung des Tubulus bei gelinder Wärme, und scheidet aus dem in der abgekühlten Vorlage gesammelten Destillate den Afer durch Wasser, dem, wenn das Destil at Säure hält, etwas Kali zugefügt wird. SERULLAS. — 2. Absoluter Weingeist, in einem Destillirapparate mit der 3fachen Menge Brom allmälig gemischt und zuletzt von aufsen erwärmt, liefert ein aus 2 Schichten bestehendes Destillat (IV, 562, unten). Man befreit die untere röthliche Schicht, die aus Bromvinafer, etwas Bromkohlenstoff (C^2Br^2) und freiem Brom besteht, von letzterem durch Schütteln mit verdünntem Kali bis zur Entfärbung, hierauf vom Bromkohlenstoff durch die Destillation. LÖWIG.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, schwerer als Wasser. SERULLAS. Von 1,40 spec. Gew. LÖWIG. Spec. Gew. des Dampfes = 3,754, R. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 33, 188). Sehr flüchtig, riecht stark ätherisch, schmeckt stechend, SERULLAS; schmeckt stark und unangenehm süfslich, hinterher etwas brennend, LÖWIG.

	Berechnung			Maafs	Dichte
4 C	24	22,02	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	4,59	H-Gas	5	0,3465
Br	80	73,39	Br-Dampf	1	5,5465
C^4H^5Br	109	100,00	Afer-Dampf	2	7,5570
				1	3,7785

Zersetzungen. 1. Durch eine schwach glühende Glasröhre geleitet, zerfällt der Aferdampf in Vinegas und Hydrobromgas; glüht die Röhre stärker, so setzt sich Kohle ab. LÖWIG. — 2. Er verbrennt nur schwierig, mit schön grüner, nicht rufsender Flamme und starkem Geruch nach Hydrobrom. LÖWIG. — Durch Salpetersäure, Vitriolöl und Kalium wird er nicht zersetzt. LÖWIG.

Verbindungen. Der Afer löst sich wenig in *Wasser*, ihm Geruch und Geschmack ertheilend. LÖWIG.

Er mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen. LÖWIG. Aus der weingeistigen Lösung wird er durch Wasser gefällt. SERULLAS.

Zweifach-Bromvine. C^4H^4,Br^2.

BALARD. *Ann. Chim. Phys.* 32, 375; auch *Schw.* 48, 99; auch *Pogg.* 8, 469.
LÖWIG. Das Brom und seine chem. Verhältnisse. Heidelb. 1829. 47. — Ferner *Pogg.* 37, 552.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 59, 358; auch *Ann. Pharm.* 15, 60.
D'ARCET. *L'Institut* 1825, Nr. 105; auch *J. pr. Chem.* 5, 28.

Bromelayl, bromwasserstoffsaures Bromacetyl, Bromure élaidique, Hydrobromate de Bromure d'Aldehydène. [*Mevine.*] — Von BALARD 1826 entdeckt.

Bildung und Darstellung. Brom, in Vinegas getröpfelt, verwandelt sich sogleich durch Absorption desselben unter Wärmeentwicklung in diese ölige Verbindung. BALARD. — Hierbei erzeugt sich immer etwas Hydrobrom, besonders gegen das Ende der Operation, auch, wenn das aus Weingeist und Vitriolöl entwickelte Vinegas zuvor durch Vitriolöl und concentrirte Kalilauge geleitet wird. REGNAULT. — Das gebildete Oel wird mehrmals mit kalihaltendem Wasser gewaschen, dann abwechselnd über Vitriolöl (mit dem es sich das erste Mal stark schwärzt) und über Baryt rectificirt. REGNAULT.

Dasselbe Oel geht neben freiem Brom über, wenn man die Mutterlauge von Brom-haltenden Salzsoolen, mit Chlorgas bis zur gelben Färbung beladen (I, 700, 1), destillirt, und lässt sich durch Wasser vom freien Brom scheiden. Es entsteht wahrscheinlich von der [beim Gradiren] der Soole beigemischten organischen Materie. BALARD. — HERMANN (*Schw.* 49, 388) scheint aus der Mutterlauge der Schönebecker Salzsoole dasselbe Oel erhalten zu haben. — Nach LÖWIG (*das Brom* 47) geht dasselbe auch neben Brom über bei der Darstellung des Broms nach der Methode von DESROSSES (I, 700 bis 701), und gibt sich nach der Sättigung des Broms durch Kali sogleich durch seinen Geruch zu erkennen. Auch erhielt Er bei der Destillation von Aether mit viel Brom zuerst Hydrobrom, dann ein wasserhelles Oel, welches nach der Reinigung mit wässrigem Kali 2,78 spec. Gew. zeigte, und welches Er für Bromvine hält.

Eigenschaften. Krystallisirt bei 0° und schmilzt erst über + 6 bis 7°. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 39, 228). Farbloses Oel, schwerer als Wasser, flüchtig, noch angenehmer ätherisch riechend, als das Chlorvine. BALARD. Schiefst bei — 2,3° in durchsichtigen Krystallen an, doch bleibt ein Theil flüssig und dieser besitzt saure Eigenschaften. LÖWIG. — Krystallisirt bei — 12 bis — 15° zu einer campherartigen Materie; im geschmolzenen Zustande dünnflüssig, von 2,164 spec. Gew. bei 21°. Macht auf Papier Fettflecken, die bald verschwinden. Siedet bei 129° bei 0,762 M. Druck. Spec. Gew. des Dampfes = 6,485. Schmeckt süfs, REGNAULT. — Spec. Gew. 2,128 bei 13°; Siedpunct bei 130°; Dampfdichte 6,37; riecht sehr angenehm ätherisch, schmeckt zuckerig. D'ARCET.

			LÖWIG d. krystallisirende Theil	D'ARCET	REGNAULT		Maafs	Dichte
4 C	24	12,76	12,72	13,44	12,80	C-Dampf	4	1,6640
4 H	4	2,13	2,08	2,32	2,21	H-Gas	4	0,2772
2 Br	160	85,11	85,20	84,24		Br-Dampf	2	11,0930
$C^4H^4Br^2$	188	100,00	100,00	100,00			2	13,0342
= C^4H^3Br,HBr.							1	6,5171

Zersetzungen. 1. In Dampfgestalt durch eine glühende Glasröhre geleitet, zerfällt es in Hydrobrom und Kohle. BALARD. [Es müssen noch andere Producte entstehen.] — 2. Durch einen flammenden Körper entzündet, verbrennt es mit stark rufsender Flamme und unter Bildung sehr saurer Dämpfe. BALARD. — 3. Chlor zersetzt es nicht im Tageslichte, aber im Sonnenlichte langsam, und färbt es unter Entwicklung saurer Dämpfe gelb, ohne jedoch C^4Cl^6 zu bilden. REGNAULT. Brom wirkt auch in der Sonne in 5 Monaten nicht ein. REGNAULT, D'ARCET. Auch Vitriolöl bewirkt keine merkliche Zersetzung. REGNAULT. —

4. Weingeistiges, nicht wässriges, Kali zersetzt das Oel in Bromkalium, Wasser und Bromacetylgas. REGNAULT. $C^4H^4Br^2+KO=C^4H^3Br+HO+KBr$. — Das Gemisch von weingeistigem Bromvine und concentrirtem weingeistigen Kali gibt einen starken Niederschlag von Bromkalium und entwickelt unter Aufbrausen das durch besonderen Geruch ausgezeichnete Bromacetylgas, welches bei 30 bis 40° völlig entweicht. REGNAULT. — 5. Kalium wirkt schon bei Mittelwärme zersetzend; beim Erhitzen unter Feuerentwicklung. REGNAULT.

Das Bromvine löst sich nach HERMANN in *Aether*, *Weingeist* und concentrirter *Essigsäure*.

Chlorvinafer. $C^4H^5Cl = C^4H^4,HCl$.

POTT. *Collect. prim. Obs. et Animadv.* 1739, 117.
ROUELLE. COURTANVAUX. *Journ. des Sçavans* 1759, 405, 549.
J. FR. GMELIN. *Crell chem. J.* 4, 11.
KLAPROTH. *Crell Ann.* 1796, 1, 99.
WESTRUMB. Dessen *kl. ph. chem. Abh.* 1, 2, 1.
SCHEELE. Dessen *Opusc.* 2, 134.
BASSE. *Crell Ann.* 1801, 1, 361. — *A. Gehl.* 2, 199.
GEHLEN. *A. Gehl.* 2, 206.
PFAFF. *N. Gehl.* 5, 333.
THÉNARD. *Mém. de la Soc. d'Arcueil.* 1, 115, 140 u. 337; Ausz. *N. Gehl.* 4, 24. — *Ann. Chim.* 63, 49; auch *A. Tr.* 17, 1, 163.
P. F. G. BOULLAY. *Ann. Chim.* 63, 90; auch *N. Gehl.* 4, 37; Ausz. *Gilb.* 44, 281. — *Bull. Pharm.* 1, 147.
ROBIQUET u. COLIN. *Ann. Chim. Phys.* 1, 348; auch *Schw.* 19, 149.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 71, 355; auch *Ann. Pharm.* 33, 310; auch *J. pr. Chem.* 19, 192.

Leichte Salznaphtha, leichter Salzäther, Chlorwasserstoffäther, Chloräthyl, Ether muriatique, hydrochlorique, s. chlorhydrique, Chlorure d'Ethyle (Lakavine). — Die Darstellung des Chlorvinafers aus Weingeist und verschiedenen Chlormetallen gelang schon ältern Chemikern, besonders ROUELLE; die Darstellung aus Salzsäure und Weingeist zuerst BASSE, dann GEHLEN, THÉNARD und BOULLAY. Die wahre Zusammensetzung erkannten zuerst ROBIQUET u. COLIN.

Bildung. 1. Aus Weingeist und Salzsäure. $C^4H^6O^2+HCl=C^4H^5Cl+2HO$. — Die Affinität der überschüssigen Salzsäure zum Wasser wirkt auf die Bildung sowohl des Wassers, als des Afers hin; dieser entsteht daher um so reichlicher, je wasserfreier die Salzsäure. — Mit salzsaurem Gas gesättigter Weingeist bildet schon bei Mittelwärme Chlorvinafer, so dass die anfangs rauchende Flüssigkeit allmälig einen angenehmen Geruch erhält und nun bei Wasserzusatz in zwei Schichten zerfällt, von welchen die obere Chlorvinafer, die untere ein Gemisch von Wasser, Weingeist und Salzsäure ist. BOULLAY. — 2. Aus Weingeist und Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chloralumium, Zweifach-Chlorvanad, Dreifach- und Fünffach-Chlorantimon, Chlorwismuth, Chlorzink (bei Ausschluss allen Wassers), Zweifach-Chlorzinn, Anderthalb-Chloreisen und Einfach- und Zweifach-Chlorplatin. Dem so erzeugten Chlorvinafer ist meistens Vinäther beigemischt (vgl. IV, 587 bis 593). — 3. Bei der Destillation von Essigvinester mit Salzsäure, DUFLOS, und beim Einwirken von Chlor auf Iodvinafer, DUMAS u. STAS.

Darstellung. 1. Man sättigt absoluten oder höchstrectificirten Weingeist mit salzsaurem Gas, destillirt das Gemisch bei sehr gelinder Wärme und verdichtet den Dampf des schon bei 12,5° siedenden Afers durch Abkühlen der Vorlage mittelst einer Kälte-

mischung. BASSE, BOULLAY. Das Gemisch fängt schon bei 7° zu sieden an Man verbinde, um nichts zu verlieren, die tubulirte Vorlage noch mit 2 Woulfe'schen Flaschen, von welchen die erste mit Kältemischung umgeben, die zweite zum Theil mit Wasser gefüllt ist. Man kann auch den Aferdampf zuerst durch eine nicht abgekühlte Woulfe'sche Flasche leiten, welche mit Kochsalzlösung gefüllt ist, um ihn zu waschen. 100 Th. höchstrectificirter Weingeist nehmen bei der Sättigung mit salzsaurem Gas auf 167 bis 175 Th. zu und liefern dann bei der Destillation 20 Th Afer. BOULLAY. — 2. Man destillirt ein Gemisch aus gleichen Maafsen absolutem Weingeist und höchst concentrirter Salzsäure aus einer Retorte, in der sich, um das starke Blasenwerfen zu verhindern, einige Sandkörner [oder Platinschnitzel] befinden, und die zuerst mit 2 wasserhaltenden Flaschen, dann mit einem hohen, mit Eis umgebenen leeren Glase in Verbindung steht, in welchem sich der Chlorvinafer sammelt. THÉNARD. Destillirt man bis zur Trockne, so bleibt nur eine schwarze Spur; sind die Gefäfse nicht erkältet, so entweicht der Afer als Dampf; ein permanentes Gas entwickelt sich nicht bei diesem Processe. THÉNARD. — 3. Man destillirt 2 Th. geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz mit einem Gemisch aus 1 Th. absolutem Weingeist und 1 Th. rauchendem Vitriolöl bei erkälteter Vorlage oder Woulfe'schem Apparat, giefst das Destillat zurück, so wie es 1 Th. beträgt, und destillirt wieder. BASSE, GEHLEN, PFAFF. — Der erhaltene Afer beträgt ungefähr $^1/_3$ des Weingeistes, BASSE, GEHLEN; nach PFAFF $^1/_6$ des Kochsalzes. DUFLOS (*N. Tr.* 6, 2, 136) empfiehlt gröfseres Verhältnifs von Vitriolöl zur Förderung der Aferbildung; ihm lieferten 4 Kochsalz, 4 Vitriolöl und 2 Weingeist über 1 Afer. — GEHLEN erhielt bei dieser Destillation kohlensaures Gas und ein mit gelblicher, unten grünblauer Flamme und Salzsäurenebeln verbrennendes Gas (Aferdampf?); PFAFF erhielt, als er nach dem Zurückgiefsen des ersten Destillats wieder destillirte, in dem Wasser der mit der Vorlage verbundenen zwei Woulfe'schen Flaschen eine weifse auf dem Wasser schwimmende Krystallmasse, bei 7,5° schmelzend, sehr flüchtig, knoblauchartig riechend, angenehm süfs, dann scharf schmeckend, und Lackmus nicht röthend. — Nach BOULLAY mischt sich bei dem Verfahren 3 dem Chlorvinafer etwas Vinäther bei; dieses wird gröfstentheils verhütet, wenn man das Gemenge von 2 Th. Kochsalz, 1 Th. Weingeist und 1 Th. Vitriolöl erst 48 Stunden lang hinstellt, und dann bei einer 112° nicht übersteigenden Hitze nur so lange destillirt, bis $^3/_4$ Th. übergegangen sind; hieraus scheidet eine doppelte Wassermenge die Hälfte des Destillats als Afer. BOULLAY. — 4. Man destillirt, bis nichts Geistiges mehr übergeht, Weingeist mit gleichen Theilen oder mehr von folgenden Chlormetallen: Doppelt-Chlorzinn ROUELLE, COURTANVAUX, Dreifach-Chlorantimon BASSE, VALENTINUS, POTT, NEUMANN, LUDOLFF, SEBASTIANI u. A., Chlorarsen POTT, VOGEL (welches aber nach KUHLMANN keinen Chlorvinafer liefert), Chlorzink BAREN DE BORMES, Chlorwismuth SCHEELE, Anderthalb-Chloreisen SCHEELE. — Der Rückstand in der Retorte ist Oxyd und basisches Salz und noch unzersetztes Chlormetall, welches noch kleinere Mengen von frischem Weingeist in Afer verwandelt. GEHLEN erhielt aus 1 Th. Zweifach-Chlorzinn und zuerst 1, dann $^1/_4$, dann $^1/_4$ Th. Weingeist $^3/_4$ Th. Afer, welchen Er aus dem Destillat durch neutrales weinsaures Kali abschied, und durch wässriges Natron und theilweise Destillation reinigte.

Der nach 1 bis 4 erhaltene Afer hält vorzüglich Weingeist und Salzsäure beigemischt. Von ersterem befreit man ihn durch Schütteln mit Wasser, oder mit der wässrigen Lösung von Kochsalz oder tartersaurem Kali; vom Weingeist und der Salzsäure zugleich durch Schütteln mit schwacher Kalilauge, BASSE, BOULLAY, und von der Salzsäure durch Rectification über Bittererde bei stark erkälteter Vorlage. PFAFF. Kohlensaure Salze sind zu vermeiden, weil die durch die Salzsäure ausgetriebene Kohlensäure viel Afergas mit sich fortreifst.

Eigenschaften. Wasserhelle dünne Flüssigkeit. Gefriert noch nicht bei — 29°. THÉNARD. Specifisches Gewicht (Darstellung 2) 0,874 bei 5°, THÉNARD; (3) 0,845 GEHLEN; 0,869 bei 0 PFAFF; (4 mit $SnCl^2$ erhalten, 0,805 GEHLEN. Siedpunct von (2) = 12° THÉNARD; von (3) = 12,5° GEHLEN. Die Gegenwart von Vinäther in dem nach (3) und vorzüglich in dem nach (4) bereiteten Chlorvinafer muss dessen spec. Gew. erniedrigen und den Siedpunct erhöhen. — Dampfdichte 2,219 THÉNARD. Lichtbrechende Kraft des Dampfes (I, 90). Neutral. Riecht durchdringend ätherisch, schmeckt süfslich gewürzhaft, hinterher etwas knoblauchartig.

			THÉNARD.		Maafs.	Dampfdichte.
4 C	24	37,27	36,61	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	7,76	10,64	H-Gas	5	0,3465
Cl	35,4	54,97		Cl-Gas	1	2,4543
C^4H^5Cl	64,4	100,00		Aferdampf	2	4,4648
					1	2,2324

= $C^4H^4,HCl=C^4ClH^3,H^2$.

Zersetzungen. 1. Der möglichst trockne Dampf, durch eine *dunkelglühende Porcellanröhre* geleitet, zerfällt in gleiche Maafse salzsaures und Vinegas. THÉNARD (Dessen *Traité de Chimie*). Glüht die Röhre heftig, und ist sie mit Porcellanstücken gefüllt, so erhält man Salzsäure, ein leichtes, leicht verbrennliches Gas und viel, die Röhre bald verstopfende, Kohle. Die Menge der erhaltenen Salzsäure entspricht der bei der Bereitung des Afers verschwundenen. THÉNARD, ROBIQUET u. COLIN. — 100 Maafs des erzeugten Gases halten nach den Versuchen von ROBIQUET u. COLIN 37 Maafs salzsaures Gas und 63 Maafs eines Gemenges, von ungefähr 39 Maafs Sumpfgas und 61 Maafs Wasserstoffgas. — 2. Der Afer *verbrennt* an der Luft rasch, mit grüner und gelber rufsender Flamme, unter Entwicklung von Salzsäure, die sich durch ihren Geruch und durch die Fällung von Chlorsilber, wenn das Verbrennen über einer Silberauflösung erfolgt, zu erkennen giebt, SCHEELE. — 3. *Chlorgas* zersetzt den Afer unter starker Erhitzung und Salzsäurebildung. THÉNARD. — Bei zu raschem Einwirken erfolgt Entflammung und Absatz von Rufs, bei langsamem, später durch Sonnenlicht und Wärme unterstützten, geht der Chlorvinafer in die substituirten Verbindungen $C^4H^4Cl^2$, $C^4H^3Cl^3$, $C^4H^2Cl^4$, C^4HCl^5 und endlich in Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C^4Cl^6 über. REGNAULT. — Der Chlorvinafer, in einer mit trockenem Chlorgas gefüllten Flasche der Sonne dargeboten, entzündet sich nach einigen Augenblicken mit einer rothen, von unten nach oben sich verbreitenden Flamme unter Absatz von Rufs und Zerschmetterung der Flasche. Lässt man dagegen zuerst blofs das Tageslicht einwirken, und erst später die Sonne, so verwandelt er sich, durch Zwischenstufen hindurchgehend, in Anderthalb-Chlorkohlenstoff. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 64, 328; Ausz. *J. pr. Chem.* 11, 423). — Im schwachen Tageslichte wirkt das Chlor langsam auf den Chlorvinafer; leitet man aber die Zersetzung durch kurzes Aussetzen an die Sonne ein, so geht sie selbst im Dunkeln weiter, und man erhält im Tageslichte bei vorwaltendem Aferdampf die Verbindung $C^4H^4Cl^2$. Diese geht beim Einwirken von mehr Chlor erst im Tageslicht, dann im Sonnenlichte in $C^4H^3Cl^3$, dann in $C^4H^2Cl^4$, dann in C^4HCl^5, und endlich in C^4Cl^6 über. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 71, 355). $C^4H^5Cl+2Cl=C^4H^4Cl^2+HCl$; $C^4H^4Cl^2+2Cl=C^4H^3Cl^3+HCl$; $C^4H^3Cl^3+2Cl=C^4H^2Cl^4+HCl$; $C^4H^2Cl^4+2Cl=C^4HCl^5+HCl$; $C^4HCl^5+2Cl=C^4Cl^6+HCl$. Das Weitere siehe bei den substituirten Verbindungen. — 4. Kalte *Salpetersäure* von 1,3 spec. Gew. wirkt nicht ein; leitet man den Aferdampf durch die

kochende Säure, so bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure etwas Salpetrigvinester. Thénard, Boullay. — 5. Wasserfreie *Schwefelsäure* absorbirt den Aferdampf reichlich und verwandelt sich in eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 130° kocht und zum Theil unzersetzt übergeht, während der Rückstand unter Bräunung schwefelige Säure entwickelt. Mischt man die rauchende Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches kaum etwas schwerer als Wasser ist, nach Knoblauch riecht, stark zu Thränen reizt, Iod mit Purpurfarbe aufnimmt, sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heifsem Wasser löst, und, wenn es gut gewaschen war, in dieser Lösung Silbersalze, aber nicht Barytsalze fällt. Die wässrige Flüssigkeit, aus welcher sich das Oel geschieden hat, hält eine der Weinschwefelsäure ähnliche Säure, welche, heifs mit wässrigem Chlorbaryum gemischt, beim Erkalten seidenglänzende Nadeln ihres Barytsalzes liefert. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 33, 108). — Vitriolöl absorbirt ebenfalls den Aferdampf, ohne jedoch beim Zufügen von Wasser ein Oel abzuscheiden. Kuhlmann. Das Vitriolöl wirkt bei Mittelwärme nicht zersetzend; aber beim Leiten des Aferdampfes durch stark erhitztes Vitriolöl entwickelt sich salzsaures Gas, Thénard, nebst Vinegas und zuletzt auch schwefeligsaures Gas. Boullay. — 6. Aus dem wässrigen *salpetersauren Silberoxyd* fällt der gasförmige oder tropfbare Afer anfangs nichts, nach einer Stunde sehr wenig, und selbst nach drei Monaten nur noch wenig Chlorsilber; Thénard, Boullay: ebenso verhält er sich nach Thénard gegen salpetersaures Quecksilberoxydul, während er nach Boullay aus diesem augenblicklich das Kalomel reichlich niederschlägt. — 7. *Ammoniakgas* und wässriges Ammoniak nehmen aus dem dampfförmigen oder tropfbaren Chlorvinafer bei Mittelwärme nur sehr langsam ein wenig Chlor auf. Thénard. 5 Th. wässriges Ammoniak entziehen 2 Th. Chlorvinafer alles Chlor schon in einigen Tagen. Boullay. Ein Gemenge von 1 Maafs Aferdampf und 2 Maafs Ammoniakgas, über der Weingeistflamme erhitzt, setzt bald unter Volumabnahme viel Salmiak ab, und lässt nach längerem Erhitzen ein Gemenge von Ammoniakgas und Vinegas. Dumas u. Stas. (*Ann. Chim. Phys.* 73, 154; auch *Ann. Pharm.* 35, 163). $C^4H^5Cl + NH^3 = C^4H^4 + NH^4Cl$. — 8. Wässriges *Kali* entzieht bei Mittelwärme dem Afer selbst in drei Monaten nur wenig Chlor; selbst wenn man den Aferdampf 15 Stunden lang durch auf 80° erhitzte Kalilauge leitet, so wird nur wenig Afer zersetzt, und wenig Chlorkalium, aber kein Weingeist gebildet. Thénard. Nach Boullay dagegen wird Aferdampf, durch eine gebogene Röhre in Kalilauge geleitet, die in einer tubulirten Retorte erhitzt wird, fast völlig zersetzt, so dass unter Bildung von Chlorkalium ein nach Rum riechender und schmeckender Weingeist überdestillirt. $C^4H^5Cl + HO + KO = C^4H^6O^2 + KCl$. — Gesättigtes weingeistiges Kali wirkt bei 14 bis 25° auf den Chlorvinafer schneller zersetzend, als wässriges, so dass sich schon nach 24 Stunden Chlorkalium abzusetzen beginnt; aber selbst nach 8 Tagen ist die Zersetzung noch nicht vollständig. Thénard. — Schmelzt man das weingeistige Kali mit dem

Afer in eine starke Glasröhre ein, und erhitzt sie auf 100°, so setzt sich Chlorkalium ab, und die Flüssigkeit hält jetzt *Vinäther*. BALARD (*N. Ann. Chim. Phys.* 12, 302). — Leitet man den Aferdampf durch eine Röhre, worin Kalk-Kalihydrat gelinde erhitzt ist, so erhält man Chlorkalium und ein vorzüglich reines Vinegas. DUMAS u. STAS. 9. Der Chlorvinafer, in weingeistiges *Einfach-Schwefelkalium* geleitet, verwandelt sich beim Erwärmen in Schwefelvinafer, und eben so bildet er mit weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium Mercaptan. REGNAULT. $C^4H^5Cl+KS=C^4H^5S+KCl$, und $C^4H^5Cl+KS,HS=C^4H^6S^2+KCl$. — Nach LÖWIG liefert das Gemisch des Chlorvinafers mit Einfach- oder Fünffach-Schwefelkalium unter Absatz von Chlorkalium Einfach- oder Fünffach-Schwefel-Aethyl, z. B. $C^4H^5Cl+KS^5=C^4H^5S^5+KCl$. — 10. *Kalium* wirkt auf den Chlorvinafer lebhaft und unter einer Wärmeentwicklung ein, wodurch ein Theil des Afers unter Kochen verflüchtigt wird. Befreit man das Kalium durch wiederholtes Zerdrücken von der sich auf ihm bildenden Rinde, so verwandelt es sich endlich völlig in ein weifses Pulver. Dieses entwickelt bei der trockenen Destillation unter Schwärzung brennbare Gase, und lässt einen kohligen Rückstand, welcher an der Luft sogleich verbrennt. Es löst sich in Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche viel Chlorkalium hält, und welche beim Schütteln mit Aether an diesen ein Oel abtritt, welches beim Verdunsten des Aethers im Vacuum zurückbleibt, aber beim Verweilen darin ebenfalls bald verdunstet. Dieses Oel riecht eigenthümlich, schmeckt seifenartig und etwas brennend, und verbrennt mit heller Flamme. Das weifse Pulver hält Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 82,79 Th. zu 17,21 Th., also im Verhältniss des Aethyls C^4H^5. Hiernach ist das weifse Pulver $KCl+K,C^4H^5$ (Aethylkalium) und das Oel ist vielleicht ein Hydrat des Aethyls. LÖWIG (*Pogg.* 45, 346). — Bildung des weifsen Pulvers nach LÖWIG: $C^4H^5Cl+2K=C^4H^5K+KCl$; des Oels: $C^4H^5K+2HO=C^4H^5,HO+KO+H$. — GERHARDT (*Chim. org.* 1, 226) nimmt für die Bildung des weifsen Pulvers dieselbe Gleichung an; aber für die des Oels folgende: $C^4H^5K+2HO=C^4H^6+HO,KO$ [oder kürzer: $C^4H^5K+HO=C^4H^6+KO$. Dieser Kohlenwasserstoff C^4H^6 ist sonst nicht bekannt. Er müsste jedoch nach GERHARDT's eigenen Grundsätzen, da er zwei H mehr enthält, als das Vine, ein noch permanenteres Gas bilden, als dieses; aber auch die Formel C^4H^5,HO ist sowohl aus ähnlichem Grunde, als wegen der unpaaren Atomzahl sehr unwahrscheinlich. Sollte das Oel Weinöl sein, oder eine andere polymere Verbindung des Vine? Vor allen Dingen ist hierbei zu entscheiden, ob das beim Auflösen des weifsen Pulvers in Wasser entweichende Wasserstoffgas wesentlich ist, oder von noch beigemengtem freien Kalium herrührt.]

Verbindungen. Der Chlorvinafer löst sich in 50 Th. GEHLEN, in 60 Th. PFAFF Wasser; 1 Maafs Wasser verschluckt bei 18° 1 Maafs Aferdampf, THÉNARD. Die süfs und kräftig schmeckende Lösung wirkt weder auf Lackmus, noch auf Silberlösung.

Fünffach-Chlorantimon absorbirt den Aferdampf unter Wärmeentwicklung zu einer farblosen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit, welche an trockener Luft zu einer Krystallmasse gesteht; aber diese wird allmälig wieder flüssig und braun, und setzt langsam Krystalle von Dreifach-Chlorantimon ab, worauf Wasser aus der braunen Mutterlauge ein braunes Oel scheidet. KUHLMANN.

Zweifach-Chlorzinn liefert ebenfalls unter Wärmeentwicklung eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche, unter einer lufthaltenden Glocke über Kalk hingestellt, am Rande der Schale zu einer federbartähnlichen Vegetation auswittert. Wasser zersetzt die Verbindung, wobei ein Theil des Afers unzersetzt ausgeschieden

wird und sich, falls die Verbindung nicht frisch bereitet ist, ein weifser Körper, wohl Zinnoxyd, abscheidet. KUHLMANN.

Anderthalb-Chloreisen bildet eine in trockener Luft verworren krystallisirende Verbindung, aus welcher Wasser, unter Fällung von viel Eisenoxyd, den Afer abscheidet. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 33, 108).

Mit wässrigem Dreifach-Chlorgold geschüttelt, nimmt der Chlorvinafer kein Chlorgold auf. BOULLAY.

Der Chlorvinafer mischt sich nach allen Verhältnissen mit *Aether* und *Weingeist.* Aus letzterem lässt er sich nach FUNCKE (*Br. Arch.* 4, 265) durch neutrales tartersaures Kali scheiden.

Der Chlorvinafer löst die flüchtigen und fetten Oele, einige Harze und Farbstoffe, wie Coccusroth.

Schwere Salznaphtha.

SCHEELE. Dessen *Opuscula* 2, 135. — WESTRUMB. Dessen *kl. chem. Abhandl.* 1, 2, 57. — TROMMSDORFF. *Scher. J.* 3, 378. — GEHLEN. *A. Gehl.* 2, 227. — THÉNARD. *Mém. de la Soc. d'Arcueil* 1, 147; 2, 25. — BERTHOLLET. *Ann. Chim. Phys.* 1, 426. — ROBIQUET u. COLIN. *Ann. Chim. Phys.* 2, 208. — DESPRETZ. *Ann. Chim. Phys.* 21, 437. — A. VOGEL. *Kastn. Arch.* 7, 343. — PFAFF. *Schw.* 55, 204. — LIEBIG. *Mag. Pharm.* 34, 49. — *Ann. Pharm.* 1, 221; auch *Pogg.* 24, 244 u. 284.

Schwerer Salzäther, schweres Salzöl, Chloräther, Ether chlorique. — Von SCHEELE und WESTRUMB zuerst dargestellt. Entsteht beim Einwirken des Chlors auf gröfsere Mengen von Weingeist oder Aether; nach WÖHLER auch bei der Zersetzung des Weingeistes durch Chlorchromsäure.

Darstellung. 1. Man leitet das aus 35 Th. Kochsalz, 9 Th. Braunstein, 16 Th. Vitriolöl und 16 Th. Wasser entwickelte Chlorgas in 6 Th. Weingeist; die, $^1/_6$ des Weingeistes betragende, Naphtha wird durch Wasser und Kali gereinigt. SCHEELE, THÉNARD. — VOGEL neutralisirt den in der Kälte mit Chlor gesättigten Weingeist, der mit Wasser nur wenig Naphtha fallen lässt, durch kohlensauren Kalk, destillirt, und fällt aus dem Destillate die Naphtha durch 2 bis 3 Maafs Wasser. PFAFF sättigt Weingeist von 0,828 spec. Gew. kalt mit Chlorgas, entzieht das freie Chlor durch Blei, und die Salzsäure durch Kreide, decanthirt die sich erhebende Naphthaschicht und wäscht sie wiederholt mit Wasser; doch bleibt Essigvinester beigemischt. — LIEBIG mischt den kalt mit Chlor gesättigten Weingeist mit einem gleichen Volum Wasser, und fügt hierzu, ohne die niederfallende Naphtha zu sondern, feingepulverten Braunstein, welcher sich anfangs unter Bildung einer dunkelgrünen Flüssigkeit zu lösen scheint; aber diese wird in einigen Secunden hellbraun und erhitzt sich, so dass Entzündung mit rother Flamme erfolgt, wenn man nicht das Gefäfs mit kaltem Wasser umgibt, oder das Gemisch hiermit verdünnt. Bei der hierauf vorgenommenen Destillation geht zuerst Essigvinester, dann reine, neutrale, schwere Salznaphtha über; zuletzt sublimirt sich noch C^4Cl^6. LIEBIG. — 2. SCHEELE sättigt 3 Th. Weingeist mit salzsaurem Gas, aus 2 Th. Kochsalz und 2 Th. Schwefelsäure entwickelt, und destillirt diesen Weingeist mit 3 Th. Braunstein. — 3. SCHEELE destillirt 3 Th. Weingeist mit 1 Th. Vitriolöl, 3 Th. Kochsalz und 3 Th. Braunstein; — WESTRUMB 3 Th. Weingeist mit 1 Th. Vitriolöl, 2 Th. Kochsalz und 1 Th. Braunstein; — TROMMSDORFF 3 Th. Weingeist mit 1 Th. Vitriolöl, 2 Th. Kochsalz und $^1/_2$ Th. Braunstein; — GEHLEN 10 Th. Weingeist mit 10 Th. Vitriolöl, 13 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein. Aus dem Destillate wird die Naphtha durch Wasserzusatz abgeschieden, dann durch Abziehen über Bittererde oder Waschen mit Kaliauflösung von der freien Säure befreit. — 4. BRUGNATELLI (*Scher. J.* 7, 109) destillirt 1 Th. Weingeist mit 1 Th. Vitriolöl und 2 Th. chlorsaurem Kali. —

5. BERTHOLLET, so wie ROBIQUET u. COLIN, leiten Chlorgas durch Aether, und fällen daraus die Naphtha durch Wasser.

Eigenschaften. Farblose dünnölige Flüssigkeit, von 1,084 PFAFF, 1,134 A. VOGEL, 1,227 LIEBIG, spec. Gewicht. Lichtbrechende Kraft 1,0606, FRAUNHOFER. Siedet nach früheren Angaben unter 100°, nach LIEBIG ungefähr bei 112°, doch ist der Siedpunct veränderlich. Riecht durchdringend, süfslich gewürzhaft, dem Salpetrigvinester ähnlich, nach LIEBIG ganz verschieden vom Oele des ölbildenden Gases. Schmeckt gewürzhaft feurig. Röthet nicht Lackmus.

Zersetzungen. 1. Liefert, durch eine glühende Röhre getrieben, Salzsäure. THÉNARD. — 2. Verbrennt mit grüner und gelber Flamme unter Entwicklung von Salzsäure. Bläst man daher die Flamme nach einiger Zeit aus, so fällt der Rückstand nach LIEBIG die Silberlösung. — 3. Liefert, mit Chlorgas dem Lichte dargeboten, dem Geruch nach zu urtheilen, Anderthalb-Chlorkohlenstoff, jedoch viel weniger, als das Oel des ölbildenden Gases, und verwandelt sich in eine dicke, durch eine weifse Materie getrübte Flüssigkeit. GM. — 4. Zersetzt sich mit Salpetersäure unter Entwicklung von Chlor oder Salzsäure. THÉNARD. — 5. (5) wird durch Vitriolöl verkohlt, das Oel des ölerzeugenden Gases nicht. ROBIQUET u. COLIN. (1) entwickelt mit kaltem Vitriolöl unter Trübung und starkem Aufbrausen viel salzsaures und kohlensaures Gas, setzt beim Erwärmen viel Kohle ab, und entwickelt erst über 100° auch schwefligsaures Gas. LIEBIG. — 6. (1), mit concentrirtem wässrigen Kali geschüttelt und destillirt, lässt eine weifse ölige Flüssigkeit, dann Wasser übergehen, welches frei von Weingeist ist; der trockene Rückstand entwickelt beim Glühen einen brenzlichen Geruch und ein feines nadelförmiges Sublimat, unter Salzsäureerzeugung verbrennbar (Chlorkohlenstoff?); es bleibt Kohle, Chlorkalium und Kali. A. VOGEL. Der trockene Rückstand hält ein braunes Harz. LIEBIG. Mit Kalihydrat in einer Retorte erhitzt sich die schwere Salznaphtha stark bis zu heftigem Sieden, und lässt einen von ihr abweichenden, besonderen ölartigen Körper übergehen, von 1,074 spec. Gew. und 104° Siedpunct. Das Gemisch der schweren Salznaphtha mit weingeistigem Kali lässt bei Wasserzusatz Chloroform in öligen Tropfen fallen. LIEBIG. — (5) wird durch wässriges kohlensaures Natron allmälig auf $^1/_5$ seines Volums reducirt und gelblich; dampft man diesen Rest mit Kali ab, so scheidet sich viel kohlige Materie ab: das Natron und Kali haben viel Salzsäure aufgenommen. BERTHOLLET. — (5) wird leichter durch Alkalien zersetzt, als das Oel des ölerzeugenden Gases. ROBIQUET u. COLIN.

Verbindungen. — Sie löst sich sehr wenig in Wasser auf. 2 Tropfen verschwinden in einer Unze Wasser erst in einigen Tagen. VOGEL. — Sie löst bei mäfsiger Wärme viel *Phosphor* auf. — In Weingeist in allen Verhältnissen löslich, daraus durch Wasser zum Theil fällbar. Hierher gehört der gewöhnliche *Spiritus Salis dulcis.* — Sie ist in jeder Menge von Aether löslich.

DESPRETZ sieht die schwere Salznaphtha für eine Verbindung von 1 Maafs Chlorgas mit 2 M. ölerzeugendem Gas an; A. VOGEL für identisch mit dem Oel des ölerzeugenden Gases (IV, 694); auch BERTHOLLET hält die aus Aether erzeugte Naphtha für eine Verbindung von Chlor und ölerzeugendem Gas; nach ROBIQUET u. COLIN ist zwar die aus Weingeist und die aus Aether erzeugte Naphtha identisch, jedoch vom Oel des ölerzeugenden Gases durch stärkern unangenehmen Geruch und Geschmack, gröfsere Flüchtigkeit und Entzündlichkeit, leichtere Zersetzbarkeit durch Alkalien und Verkohlbarkeit durch Vitriolöl unterschieden.

Wahrscheinlich ist die schwere Salznaphtha keine eigenthümliche Verbindung, sondern ein nach wechselnden Verhältnissen zusammengesetztes Gemisch von Essigvinester, Aldehyd, Chloral, vielleicht auch Oel des ölbildenden Gases u. s. w. — LIEBIG (*Ann. Pharm.* 14, 137) fand darin viel Aldehyd, von welchem auch die Harzbildung durch Kali und die Verkohlung durch Vitriolöl abzuleiten sein möchte, und das sich nach Ihm bei Zusatz von weingeistigem Kali dann von Wasser abscheidende Chloroform deutet auf Chloral. — REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 71, 421) vermuthet darin auch $C^4ClH^3O^2$ und $C^4Cl^2H^2O^2$.

Bichlorvinafer. $C^4H^4Cl^2 = C^4Cl^2H^2, H^2$?

REGNAULT. (1839). *Ann. Chim. Phys.* 19, 193; auch *Ann. Pharm.* 33, 310; auch *J. pr. Chem.* 19, 195.

Einfachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther, Aldehydchlorid, Ether hydrochlorique monochloruré.

Darstellung. Man bedient sich desselben Apparates, wie bei der Darstellung des Bichlorformafers (IV, 243), doch ist nur *eine* Woulfe-sche Flasche nebst einem halb mit Wasser gefüllten und mit Eis umgebenen Kolben nöthig; in die eine Oeffnung der Glaskugel tritt Chlorgas, welches nicht vorherrschen darf, in die andere Chlorvinaferdampf, aus einem concentrirten Gemisch von Weingeist und Salzsäure durch Erhitzen entwickelt, und zur Reinigung durch Wasser, dann durch Vitriolöl, und endlich wieder durch Wasser geleitet. Bei überschüssigem Chlorgas entsteht auch $C^4H^3Cl^3$, welches jedoch in der Woulfe'schen Flasche bleibt, während das flüchtigere $C^4H^4Cl^2$ gröfstentheils in den mit Eis umgebenen Kolben übergeht. Der Apparat muss, wenigstens im Anfange der Arbeit, der Sonne dargeboten werden; ist einmal durch diese die Einwirkung eingeleitet, so geht sie auch im Tageslichte und selbst in der Dämmerung fort. — Man wäscht die im Kolben angesammelte Flüssigkeit mehrmals mit Wasser, und falls das Chlor nie vorwaltete, und also kein $C^4H^3Cl^3$ entstanden war, auch die der Woulfe'schen Flasche, rectificirt sie im Wasserbade, für sich, dann über gebranntem Kalk, um Wasser und Salzsäure zu entziehen, und beseitigt dabei das zuerst Uebergehende, welches Chlorvinafer, und das zuletzt Uebergehende, welches Trichlorvinafer halten kann. REGNAULT.

Eigenschaften. Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von 1,174 spec. Gew. bei 17°. Siedpunct bei 64°. Dampfdichte 3,478. Riecht wie das Oel des ölbildenden Gases, schmeckt süfs und feurig. REGNAULT.

			REGNAULT.		Maafs.	Dampfdichte.
4 C	24	24,29	24,43	C-Dampf	4	1,6640
4 H	4	4,05	4,16	H-Gas	4	0,2772
2 Cl	70,8	71,66	71,12	Cl-Gas	2	4,9086
$C^4H^4Cl^2$	98,8	100,00	99,71	Afer-Dampf	2	6,8498
					1	3,4249

Der Bichlorvinafer geht bei der Destillation mit weingeistigem Kali gröfstentheils unverändert über. Doch hält der Rückstand ein wenig Chlorkalium, und lässt bei Wasserzusatz ein braunes klebriges Harz fallen, wohl Aldehydharz. — Ueber Kalium lässt sich der Bichlorvinafer unzersetzt destilliren, so dass das Metall seinen Glanz behält. REGNAULT.

Der Bichlorvinafer unterscheidet sich von dem mit ihm isomeren Oel des ölbildenden Gases vorzüglich durch das geringere specifische Gewicht, den niedrigeren Siedpunct und die schwierigere Zersetzbarkeit durch Kali. REGNAULT gibt dem Afer die Formel $C^4H^4Cl^2$ und dem Oel die Formel C^4H^3Cl, HCl. Wahrscheinlicher ist der Afer $C^4Cl^2H^2, H^2$, und das Oel entweder, wie REGNAULT will, C^4H^3Cl, HCl, oder auch C^4H^4, Cl^2. Nach dieser Ansicht wäre der Vinäther C^4H^3O, H^2 und der Chlorvinafer C^4H^4Cl, H^2.

Oel des ölerzeugenden Gases. $C^4H^4Cl^2 = C^4H^3Cl,HCl$.

Deiman, Troostwyk, Bondt u. Lauwerenburgh. *Crell Ann.* 1795, 2, 200.
Robiquet u. Colin. *Ann. Chim. Phys.* 1, 337; 2, 206; auch *Schw.* 19, 142; auch *Gilb.* 59, 12.
Morin. *A. Chim. Phys.* 43, 225; auch *Schw.* 60, 479; auch *Pogg.* 19, 61.
Liebig. *Mag. Pharm.* 34, 49. — *Ann. Pharm.* 1, 213; 9, 20; auch *Pogg.* 24, 275; 31, 340.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 48, 185; auch *Pogg.* 24, 582. — *Ann. Chim. Phys.* 56, 145.
Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 58, 301; auch *Ann. Pharm.* 14, 22. — *Ann. Chim. Phys.* 69, 151; auch *J. pr. Chem.* 18, 80. — *Ann. Pharm.* 28, 85.
Guthrie. *Sill. amer. J.* 22, 105.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 63, 377; auch *Ann. Pharm.* 22, 292; auch *J. pr. Chem.* 11, 232
Löwig u. Weidmann. *Pogg.* 49, 123; auch *J. pr. Chem.* 19, 426.

Oel des ölbildenden Gases, holländisches Oel oder *Flüssigkeit, Chloräther, Chlorkohlenwasserstoff, Chlorätherin, Chlorelayl, Liqueur des Hollandais, Huile du gas olefiant, Chlorhydrate de Chlorure d'Acetyle,* [*Kevine*]. — Von den 4 holländischen Chemikern 1795 entdeckt.

Bildung. Chlorgas mit Vinegas bei Mittelwärme gemengt, verdichtet sich damit sowohl im Licht als im Dunkeln zu gleichen Maafsen langsam und unter Wärmeentwicklung zu einem Oele. — Die ganz trockenen Gase verbinden sich nicht. Entweder muss Wasser vorhanden sein oder schweflige Säure, weil die sich dann zugleich bildende Chlorschwefelsäure, $SClO^2$, das Oel aufnimmt. Regnault. — Bei der Bildung des Oeles aus Vinegas, welches blofs durch Kali gereinigt wurde, also noch Aetherdampf halten kann, entsteht zugleich viel Salzsäure, Morin, Liebig (*Ann. Pharm.* 1, 213. — Trocken zusammengebracht, scheinen die beiden Gase anfangs nicht auf einander zu wirken, dann aber verdichten sie sich zum Oele unter Wärmeentwicklung und ohne merkliche Bildung von Salzsäure. Wenn aber die Gase feucht sind, entsteht immer Salzsäure und Anderthalb-Chlorkohlenstoff, selbst wenn das Vinegas vorwaltet, und es verdichten sich hierbei 100 Maafs Chlorgas mit nur 70 bis 88 M. Vinegas, weil ein Theil des Chlors hinterher einen Theil des gebildeten Oeles in Salzsäure und Anderthalb-Chlorkohlenstoff verwandelt. Dumas. — Auch völlig durch Vitriolöl und Kalilauge gereinigtes Vinegas erzeugt mit, durch Wasser gewaschenem, nicht vorwaltendem Chlorgas während des ganzen Verlaufs viel salzsaures Gas, und dennoch zeigt sich kein Anderthalb-Chlorkohlenstoff gebildet. Regnault. — Sogar wenn man zwei gleich grofse Flaschen, von denen die eine mit völlig vom Aetherdampf und Weingeistdampf befreitem Vinegas und die andere mit Chlorgas gefüllt ist, mittelst einer zwei Zoll langen und 1 Linie weiten Glasröhre mit einander vereinigt, so dass durch diese hindurch die Verbindung nur sehr langsam erfolgt, so zeigt sich nach 24 Stunden in beiden Flaschen viel Salzsäure. Liebig (*Pogg.* 31, 340). — Johnston (*Phil. Mag. J.* 17, 2; auch *J. pr. Chem.* 21, 115) sucht diese Bildung von Salzsäure aus der unwahrscheinlichen Annahme zu erklären, dass sich zugleich Chloroform bilde: $2C^4H^4 + 10Cl = C^4H^4Cl^2 + 2C^2HCl^3 + 2HCl$. Dann müsste aber das gebildete Oel nicht die Zusammensetzung von $C^4H^4Cl^2$ zeigen, sondern die von $C^4H^4Cl^2 + 2C^2HCl^3$. — Diese Bildung von Salzsäure erklärt sich, wie Regnault zeigte, sehr einfach aus der oft bedeutenden Menge von Kohlenoxyd, welches dem aus Weingeist und Vitriolöl bereiteten Vinegas beigemengt ist (IV, 521), und mit dem Chlor Phosgengas bildet, welches sich dann mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt, und welches man, wenn das Gasgemenge nicht sehr feucht ist, nach Morin selbst durch den Geruch wahrnehmen kann. $CO + Cl + HO = CO^2 + HCl$. Ist diese Vermuthung richtig, so muss hierbei auch eine entsprechende Menge von Kohlensäure entstehen.

Bei überschüssigem Vinegas erscheint das sich verdichtende Oel grauweifs getrübt durch beigemengtes Wasser, wird aber mit der

Zeit, schneller über Chlorcalcium, wasserhell. — Bei überschüssigem Chlorgas erhält man ein durch freies Chlor grüngelb gefärbtes Oel, welches erstickende saure Dämpfe verbreitet, ätzend schmeckt und an Wasser das überschüssige Chlor nebst Salzsäure abtritt. ROBIQUET u. COLIN.

Das holländische Oel bildet sich auch beim Einwirken von Vinegas auf Chlorchromsäure (IV, 525), Fünffach-Chlorantimon und Einfach-Chlorkupfer. Das Vinegas, durch Fünffach-Chlorantimon geleitet, wird unter Wärmeentwicklung und brauner Färbung reichlich absorbirt; beim Erkalten krystallisirt Dreifach-Chlorantimon heraus, und die Mutterlauge ist holländisches Oel, welches noch etwas Dreifach-Chlorantimon gelöst enthält. WÖHLER. — Das Chlorkupfer, in Vinegas geschmolzen, entwickelt grofse Blasen, die sich beim Platzen unter Bildung von Salzsäure und Absatz von Kohle mit rother Flamme entzünden. Das sich bildende Oel des ölbildenden Gases verwandelt sich zuletzt in ein gelbliches, dem Terpenthincampher ähnlich riechendes Oel, und es bleibt Kupfer und Halbchlorkupfer. WÖHLER (*Pogg.* 13, 297).

Darstellung. Man leitet gröfsere Mengen von Vinegas und Chlorgas ungefähr zu gleichen Maafsen in eine Glaskugel, im Verhältniss als ihre Verdichtung zum Oel erfolgt, entzieht diesem durch Waschen mit wenig Wasser freies Chlor und Salzsäure, und destillirt es, um es vom Wasser zu befreien, über Chlorcalcium. ROBIQUET u. COLIN.

Reinigungsweisen. a. Wurde das Vinegas blofs durch Kalilauge gereinigt, so liefert es ein grüngelbes Oel, welches sich mit Kali bräunt, und mit Vitriolöl unter Entwicklung von Salzsäure schwärzt. Man reinigt es durch Destillation mit viel Wasser (das über dem auf $^3/_4$ verminderten Oel befindliche wässrige Destillat hält viel Salzsäure und Essigvinester), wäscht das Oel mit Kalilauge, wodurch es trübe wird, dann so lange mit Wasser, bis es wieder klar ist, trennt es vom Wasser, schüttelt es dann mit der 6- bis 8fachen Menge Vitriolöl zusammen, und destillirt (wobei sich noch etwas Salzsäure entwickelt und sich das Vitriolöl bräunt), wäscht das Destillat wieder mit Kali und Wasser, und schüttelt und destillirt es wieder mit Vitriolöl, wobei sich weder Salzsäure entwickelt, noch der Rückstand bräunt. LIEBIG. — b. Man lässt das Vinegas vorwalten, wäscht das Oel mit Wasser, rectificirt es für sich im Wasserbade, trocknet es über Chlorcalcium, und hält es so lange im Kochen, bis der Siedpunct stetig ist. — Oder c. Man wäscht das Oel erst mit Wasser, dann mit Kalilauge, destillirt es über Chlorcalcium, wobei schwere Salznaphtha bleibt, rectificirt es hierauf im Wasserbade, zuerst für sich, wobei der Rest derselben zurückbleibt, dann über Kalihydrat, welches sich schwach bräunt, dann über Vitriolöl nach vorausgegangenem Zusammenschütteln, und endlich über feingepulvertem Baryt. DUMAS.

d. Das Oel, aus Vinegas bereitet, welches durch Kalilauge und Vitriolöl gereinigt wurde, wird 2 mal mit Wasser gewaschen, mit dem es sich das erste Mal stark, bis zum Aufkochen erhitzt; hierauf im Oelbade für sich rectificirt, dann über Vitriolöl, welches sich stark schwärzt, dann über Kalihydrat, dann über Vitriolöl, wobei keine Schwärzung mehr eintritt, dann nochmals über Kalihydrat.

Das noch etwas trübe Oel klärt sich beim Schütteln mit Chlorcalcium. — *e.* Wird das nach *d* gereinigte Oel noch viermal über Vitriolöl (wobei sich jedesmal Salzsäure entwickelt, aber nur das erstemal Schwärzung zeigt), und, abwechslungsweise damit, viermal über trocknen Baryt destillirt, so erhält man das Oel *e.* REGNAULT.

GUTHRIE befreit das Oel durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium vom Weingeist, destillirt es dann noch einmal über Vitriolöl, und mischt es mit concentrirtem kohlensauren Kali. So lange das Oel noch Weingeist hält, geht bei der Destillation mit Vitriolöl nach dem Oele Vinäther über, und der Rückstand schwärzt sich. GUTHRIE. — A. VOGEL reinigt es bloſs durch Schütteln mit wässrigem kohlensauren Kali, dann durch Waschen mit Wasser.

Eigenschaften. Wasserhelles dünnes Oel. Spec. Gew. 1,214 VOGEL; 1,2201 bei 7° ROBIQUET u. COLIN; 1,22 bis 1,24, MORIN, 1,247 bei 18°, LIEBIG; (*e*) 1,256 bei 12°, REGNAULT; 1,486, GUTHRIE. Siedpunct 66,7° ROBIQUET u. COLIN; 74,4° GUTHRIE; 82,4° beim Kochen für sich, höchstens 75,66° beim Kochen unter Wasser, LIEBIG; (*e*) 82,5° bei 0,756 Met. REGNAULT; 85,85° DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 21, 154); (*c*) 85° bei 0,77 Met.; (*b*) 86° bei 0,76 Met. DUMAS. Spannung des Dampfes: bei 9,3° 0,06265 Met. ROBIQUET u. COLIN; bei 12,17° 0,0558 Met. DESPRETZ. Dampfdichte 3,4434 GAY-LUSSAC; (*b*) 3,46, DUMAS; (*e*) 3,478, REGNAULT. — Das Oel röthet nicht Lackmus. Es besitzt einen durchdringenden angenehmen gewürzhaften Geruch und einen angenehmen, etwas süſsen Geschmack. DEIMAN etc.

			LIEBIG	DUMAS		REGNAULT	
			a	b	c	d	e
4 C	24	24,29	23,34	24,6	24,80	21,50	24,35
4 H	4	4,05	3,70	4,1	4,13	3,59	4,06
2 Cl	70,8	71,66	71,33	73,0	71,07	72,32	71,41
$C^4H^4Cl^2$	98,8	100,00	98,37	101,7	100,00	97,41	99,82

	Maaſs	Dampfdichte		Maaſs	Dichte
C-Dampf	4	1,6640	Vine-Gas	1	0,9706
H-Gas	4	0,2772	Cl-Gas	1	2,4543
Cl-Gas	2	4,9086			
Dampf des Oels	2	6,8498		1	3,4249
	1	3,4249			

MORIN schloss aus seinen Versuchen über die Bildung des Oels und dessen Zersetzung in der glühenden Röhre, dasselbe sei C^4H^3Cl, was jedoch durch die Analysen des Oels bald widerlegt wurde.

Zersetzungen. 1. Das Oel, durch eine weiſsglühende, mit Porcellanstücken gefüllte Röhre geleitet, setzt Kohle darin ab, und liefert ein Gemenge von 61,39 Maaſs salzsaurem und 38,61 brennbarem Gas, welches mit bläulicher Flamme verbrennt. ROBIQUET u. COLIN. Da nach Denselben 100 M. dieses Gases beim Verpuffen 66 M. Sauerstoffgas verzehren und 31 M. kohlensaures Gas erzeugen, so hält es wohl 31 M. Sumpfgas auf 69 M. Wasserstoffgas. Glüht die Porcellanröhre nur schwach, so erhält man unter Absatz von Kohle 2 Maaſs salzsaures auf 1 M. brennbares Gas. MORIN. Dieses brennbare Gas bleibt im ganzen Verlauf der Operation fast gleich. Von dem im Anfang erhaltenen Gase verzehren 100 Maaſs bei der Verpuffung 160 M. Sauerstoffgas und bilden 60 M. kohlensaures; von dem gegen das Ende erhaltenen verbrauchen 100 Maaſs 150 M. Sauerstoffgas und erzeugen 50 M. kohlensaures. MORIN. [Hieraus lässt sich berechnen, dass das zuerst erzeugte brennbare Gas 60 M. Sumpfgas auf 40 M. Wasserstoffgas enthält, und das später erhaltene 50 : 50.] —

2. Das Oel lässt sich durch einen flammenden Körper *entzünden*, und verbrennt mit grüner stark rufsender und erstickende salzsaure Dämpfe verbreitender Flamme. ROB. u. COLIN. Die gelbweifse Flamme ist unten grün gesäumt. LIEBIG. Die Flamme ist smaragdgrün. VOGEL. — 3. *Chlor* führt das Oel, besonders beim Einwirken von Licht und Wärme, unter Bildung von Salzsäure allmälig in die substituirten Verbindungen $C^4H^3Cl^3$ und $C^4H^2Cl^4$ und endlich in Anderthalbchlorkohlenstoff, C^4Cl^6, über. — Das Oel, in einer mit Chlor gefüllten Flasche der Sonne dargeboten, verwandelt sich unter Salzsäurebildung in sich sublimirende Krystalle von C^4Cl^6. FARADAY. $C^4H^4Cl^2 + 8Cl = C^4Cl^6 + 4HCl$. Dieselbe Umwandlung erfolgt, wenn man das Chlor durch das Oel nahe bei dessen Siedpunct leitet. LIEBIG. — Beladet man unter Wasser befindliches Oel an einem dunklen Orte mit Chlorgas, und bringt die stark gelb gefärbte Flüssigkeit an einen hellen Ort, so erhitzt und entfärbt sie sich, und entwickelt Salzsäure, welche in das Wasser übergeht; nach 2tägigem Durchleiten von Chlor ist das Oel gröfstentheils in $C^4H^3Cl^3$ verwandelt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 159). — Dieses geht bei weiterem Durchleiten von Chlor in $C^4H^2Cl^4$ über. REGNAULT (*Ann. Pharm.* 28, 56). — Leitet man [im Tageslichte?] durch das, in LIEBIG's Kugelapparat befindliche Oel erst in der Kälte, später bei gelinder Wärme fortwährend trocknes Chlorgas, so entwickelt sich beständig salzsaures Gas, und nach 3 Tagen besteht die Flüssigkeit gröfstentheils aus $C^4H^2Cl^4$, doch befinden sich darin einige Krystalle von C^4Cl^6. LAURENT. — 4. Das holländische Oel lässt sich ohne Zersetzung mit *Vitriolöl* mengen und bei 100° unzersetzt davon abdestilliren; aber in kochendes Vitriolöl getröpfelt, wird es völlig zerstört, ohne einen Chlorkohlenstoff zu liefern. LIEBIG.

5. Unter *Wasser* der Sonne dargeboten, zerfällt das Oel allmälig in Salzsäure und Essigvinester. MITSCHERLICH (*Pogg.* 14, 538). $2C^4H^4Cl^2 + 4HO = C^8H^8O^4 + 4HCl$. Blofs das unreine Oel liefert Essigvinester, und zwar auch bei der Destillation mit Wasser; aber völlig gereinigtes liefert mit Wasser weder in der Sonne, noch bei der Destillation Essigvinester, und wird auch nicht sauer. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 1, 218).

6. *Ammoniakgas*, mit dem Dampfe des Oels gemengt, verdichtet sich unter Abscheidung eines brennbaren Gases [und Stickgases?] zu salzsaurem Ammoniak. Auf das Oel im kalten tropfbaren Zustande wirkt das Ammoniakgas nicht ein. ROBIQUET u. COLIN. — 7. Das Oel wird durch wässriges *Kali*, selbst in der Hitze, nur wenig zersetzt, aber mit weingeistigem Kali zerfällt es allmälig in niederfallendes Chlorkalium und in die Verbindung C^4H^3Cl, welche schon durch die Wärme der Hand ins Kochen kommt. REGNAULT. $C^4H^4Cl^2 + KO = C^4H^3Cl + HO + KCl$. — Bei der Destillation mit concentrirtem wässrigen Kali geht das Oel anfangs unzersetzt über; erst bei stärkerem Erhitzen des trocknen Rückstands sublimiren sich einige Nadeln, welche entzündbar sind und beim Verbrennen Salzsäure liefern; es zeigt sich ein brenzlich öliger Geruch und es bleibt eine kohlige Masse, welche noch Chlorkalium hält. A. VOGEL. — 8. Das Oel, in Dampfgestalt, durch eine mit *Kalk* gefüllte glühende Röhre geleitet, liefert Chlorcalcium, Kohle und deutliche Naphthalinkrystalle. REGNAULT. Auch Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas möchten erhalten werden.

9. Die weingeistige Lösung des *Einfachschwefelkaliums* liefert mit dem Oel Zweifachschwefelvine und Chlorkalium. $C^4H^4Cl^2 + 2KS = C^4H^4S^2 + 2KCl$. — Das Gemisch färbt sich im Verschlossenen nach einiger Zeit hellroth, ohne jedoch, selbst nach Wochen, einen Niederschlag zu geben, vielleicht weil sich eine Verbindung des erzeugten Schwefelvine mit

dem unzersetzt gebliebenen Schwefelkalium bildet. Beim Abdestilliren des Weingeists bleibt eine braune, zerfliefsliche Masse, welche höchst widrig nach faulenden Thierstoffen riecht, welche sich beim Erhitzen schwärzt mit dem Geruch der Producte, die beim Erhitzen von Schwefelvine entstehen, und welche, in Wasser gelöst, an der Luft einen gelblichen Niederschlag gibt, und mit Säuren, unter Entwicklung von Hydrothion, einen gelblichen, bei 100° zu einem braunen Harze zusammenschmelzend. — Wird dagegen das Gemisch von weingeistigem Einfachschwefelkalium und holländischem Oel sogleich der Luft dargeboten, so färbt es sich weniger stark und gibt einen weifsen Niederschlag von $C^4H^4S^2$, welchem etwas Schwefel und etwas $C^4H^4S^4$ beigemengt sein kann. Löwig u. Weidmann. — Mit weingeistigem *Dreifachschwefelkalium* gibt das Oel bei abgehaltener Luft einen gelblichen Niederschlag von $C^4H^4S^{10}$. Dass hierbei nicht $C^4H^4S^6$ niederfällt ($C^4H^4Cl^2 + 2KS^3 = C^4H^4S^6 + 2KCl$), erklären Löwig u. Weidmann durch die Vermuthung, dass sich daneben Einfachschwefelkalium erzeuge. $C^4H^4Cl^2 + 4KS^3 = C^4H^4S^{10} + 2KS + 2KCl$. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit färbt sich röthlich, wohl weil sich auch hier eine Verbindung von Einfachschwefelkalium mit Zweifachschwefelvine bildet. — Das Gemisch des Oels mit weingeistigem *Fünffachschwefelkalium* gibt bei abgehaltener Luft nach einiger Zeit ebenfalls den Niederschlag von $C^4H^4S^{10}$; die darüber stehende Flüssigkeit bleibt jedoch, falls das Fünffachschwefelkalium nicht im Ueberschuss angewendet wird, farblos. $C^4H^4Cl^2 + 2KS^5 = C^4H^4S^{10} + 2KCl$. — Weingeistiges *Hydrothionschwefelkalium*, mit dem holländischen Oel gemischt, liefert Chlorkalium und Hydrothionschwefelvine, $C^4H^4S^2 + 2HS$. $C^4H^4Cl^2 + 2(KS,HS) = C^4H^6S^4 + 2KCl$. Das farblos bleibende Gemisch setzt bald Krystalle von Chlorkalium ab, und liefert dann bei der Destillation neben Weingeist und unzersetztem holländischen Oel die oben genannte Verbindung; die in der Retorte bleibende Flüssigkeit setzt ein beim Erkalten erstarrendes Oel ab, welches $C^4H^5S^4$ und wohl durch Luftzutritt erzeugt ist. — Setzt man das Gemisch von weingeistigem Hydrothionschwefelkalium und holländischem Oel der Luft aus, so setzt sich neben den Krystallen von Chlorkalium ein weifses, flockiges, bei gelinder Wärme schmelzendes Gemenge von $C^4H^4S^4$ und $C^4H^5S^4$ nieder. Löwig u. Weidmann (*Pogg.* 49, 123).

10. *Kalium* wirkt in der Kälte nicht auf den Dampf des Oels ein; darin erwärmt, scheidet es unter Erglühen Kohle daraus ab, und bildet, wie es scheint, auch etwas Naphthalin. Regnault. Mit der tropfbaren Verbindung erwärmt, bläht sich das Kalium unter zunehmender Gasentwicklung plötzlich zu einer weifsen porosen Masse auf, ein Gemenge von Wasserstoffgas und Dampf des C^4H^3Cl entwickelnd. Liebig (*Ann. Pharm.* 14, 37). $C^4H^4Cl^2 + K = C^4H^3Cl + H + KCl$. Früher hielten Liebig und Dumas das sich neben dem Wasserstoffgas entwickelnde Gas für Vinegas. — Die porose Masse ist mit unzersetzt gebliebenem Oel durchdrungen, welches beim Behandeln mit Wasser, welches das Chlorkalium löst, sich in milchigem Zustande ausscheidet. Liebig.

Verbindungen. Das Oel des ölerzeugenden Gases löst sich sehr wenig in *Wasser*, nach Morin leichter bei Gegenwart von Salzsäure.

Es löst bei mäfsiger Wärme viel *Phosphor*. Vogel.

Die Lösung des *Chloriodoforms* in dem holländischen Oele ist schwerer als Vitriolöl; sie lässt bei der Destillation das holländische Oel zuerst übergehen; sie gibt, auf ein glühendes Porcellanstück gegossen, keine violette Dämpfe; sie färbt sich an der Luft in einigen Tagen röthlich, und in Berührung mit Chlorgas ein wenig gelb. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 25, 316).

Das Oel löst sich in *Weingeist* und ohne Zweifel auch in vielen andern dem Weingeist verwandten Flüssigkeiten.

Nach DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 21, 438) verwandelt sich Chloriod durch Aufnahme von wenig Vinegas in eine angenehm riechende und schmekkende Flüssigkeit, welche bei 0° in Krystallblättchen gesteht, und bei Aufnahme von mehr Vinegas in eine bei Mittelwärme krystallische Verbindung. [Wohl Gemenge.]

Fluorvinafer? C^4H^5F?

Starker Weingeist, mit dem Dampfe der aus Flussspath und Vitriolöl in Glasgefäfsen entwickelten Säure bis zum Rauchen beladen, dann destillirt, liefert nichts Aetherisches. Wird das Destillat mehrmals mit den sauren Dämpfen beladen und über Braunstein destillirt, so erhält man ein wenig ätherische Flüssigkeit, dem Salpetrigvinester im Geruch ähnlich. SCHEELE (*Opusc.* 2, 137).

3 Th. Flussspath, mit einem Gemisch von 2 Th. absolutem Weingeist und 2 Th. Vitriolöl in einer Glasretorte destillirt, entwickeln ein nach Phosphorwasserstoffgas riechendes, mit blauer Flamme und Flusssäurenebeln verbrennendes Gas und ein Destillat, welches, nochmals zur Hälfte rectificirt, eine saure, sich mit Wasser nicht merklich vermindernde ätherische Flüssigkeit liefert, welche mit Natron durch Ausscheidung von Kieselerde zur Gallerte gesteht. Aus dieser erhält man durch Destillation eine dem Vinäther sehr ähnliche Flüssigkeit, von 0,720 spec. Gewicht, jedoch nach bittern Mandeln schmeckend. GEHLEN (*A. Gehl.* 2, 351).

Sättigt man 1 Th. Weingeist, in einem Bleigefäfs mit Kochsalz und Eis umgeben, mit der Flusssäure, die sich beim Erhitzen von 1 Th. Flussspath mit 2 Th. Vitriolöl in einer Bleiretorte entwickelt, und destillirt diese (IV, 601 beschriebene) Flüssigkeit in Bleigefäfsen, bis nur $^1/_4$ übergegangen ist, so erhebt sich hieraus bei Zusatz von der doppelten Wassermenge im Cylinder eine farblose ätherische Flüssigkeit, welche eigenthümlich löffelkrautartig riecht und schmeckt, mit bläulicher Flamme verbrennt, und das Glas schon während der Ausscheidung im Cylinder zerfrisst, womit sie völlig zersetzt wird. — Destillirt man den mit Flusssäure gesättigten Weingeist vollständiger, und das so erhaltene Destillat noch mit $^1/_4$ der ersten Vitriolölmenge, so erhält man ein gelbliches, durchdringend nach Katzenharn riechendes Destillat, welches, unter die Nägel der Finger gelangend, ähnliche Schmerzen und Entzündung bewirkt, wie Flusssäure. REINSCH (*J. pr. Chem.* 19, 314).

Tellurvinafer. $C^4H^5Te = C^4H^4,HTe$.

WÖHLER (1840). *Ann. Pharm.* 35, 111; auch *Pogg.* 50, 404; auch *J. pr. Chem.* 20, 371.

Tellurwasserstoffäther, Telluräthyt, Éther hydrotellurique.

Man stellt durch Glühen von Tellur oder natürlichem Tellurwismuth mit Kohle und kohlensaurem Natron Tellurnatrium dar, bringt dieses trocken in eine Retorte, welche bereits eine warme Lösung von weinschwefelsaurem Baryt enthält, und erwärmt. Der Afer geht in Gesellschaft von Wasser unter anfänglichem starken Schäumen über.

Tief gelbrothe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, unter 100° siedend. Von starkem und lange anhaftendem höchst widrigen Geruche, welcher mit dem des Schwefelvinafers und des Hydrotellurs Aehnlichkeit hat; scheint sehr giftig zu sein.

			Wöhler
4 C	24	25,80	
5 H	5	5,38	
Te	64	68,82	68,75
C^4H^4,HTe	93	100,00	

Der Tellurvinafer ist leicht entzündlich, und brennt mit heller, weifser, hellblau gesäumter Flamme, unter Verbreitung dicker weisser Nebel von telluriger Säure. Er hält sich unter Wasser unverändert; aber an der Luft bedeckt er sich mit einer gelblichen, später weifs werdenden Haut, und verwandelt sich endlich völlig in eine weifse erdige Masse. Im Sonnenlicht erfolgt diese Oxydation viel rascher, unter schwachem Rauchen, doch selbst im Sauerstoffgas ohne Feuer. Der Afer bildet mit Salpetersäure unter heftiger Entwicklung von Stickoxydgas eine Lösung, aus welcher wässrige Salzsäure ein schweres farbloses Oel niederschlägt. — In Wasser löst sich der Afer unbedeutend. Wöhler.

Verpuffender Platinabsatz. $C^4H^4Pt^2O^2$?

Zeise (1830). *Pogg.* 21, 502. — *J. pr. Chem.* 20, 213.

Bildung (IV, 588 bis 589).

Darstellung. 1. Fällt beim Kochen von Zweifachchlorplatin mit der 10fachen Weingeistmenge um so reichlicher nieder, je mehr Einfachchlorplatin beigemischt ist, und wird so bei Gelegenheit der Darstellung des Chlorplatinvine (IV, 701) erhalten. Der Niederschlag wird mit heifsem Wasser, welches anfangs etwas Kali halten kann, gewaschen, bis er kein Chlor mehr abtritt, dann im Vacuum getrocknet. — 2. Man schüttelt 1 Th. Einfachchlorplatin, durch Erhitzen des Zweifachchlorplatins dargestellt, und noch etwas von diesem enthaltend, mit 8 Th. Weingeist von 0,816 spec. Gewicht, destillirt es dann mit noch 4 Th. Weingeist weiter in einer Retorte, bis ungefähr 4 Th. übergegangen sind, und sich die rückständige Flüssigkeit unter Absatz eines, stofsweises Kochen veranlassenden, schwarzen Pulvers erst grün, dann gelb gefärbt hat, worauf man, wie bei (1) wäscht und trocknet. — 3. Man erwärmt Chlorplatinvine oder dessen Verbindung mit Chlorkalium nach dem Lösen in Wasser mit Kalilauge, und trocknet den gewaschenen schwarzen Niederschlag. Auch Bittererde fällt in der Wärme dieses schwarze Pulver.

Eigenschaften. Schwarzes geruchloses Pulver. Es hält einige Theilchen von metallischem Platin beigemengt, daher es beim Reiben hier und da Metallglanz erhält.

Zersetzungen. Das Pulver verpufft beim Erwärmen unter einigem Funkensprühen, jedoch mit schwächerem Knall, als das Knallgold, und lässt ein graues metallisches Platin, welches mit Weingeist erglüht, ihn aber nicht entflammt. Das nach (3) dargestellte Pulver verpufft am stärksten, wohl weil es am wenigsten metallisches Platin beigemengt enthält. — Das Pulver, auf mit Weingeist befeuchtetes Papier gebracht, zeigt bald eine schwache Explosion, wobei sich der Weingeist meistens entzündet. Wasserstoffgas, mit Luft auf das Pulver geleitet, wird bald entflammt. Bei längerem Aufbewahren nimmt

das Vermögen, beim Erhitzen zu verpuffen, ab, aber das, den Weingeist zu entzünden, bleibt. — Ist das Pulver nicht völlig frei von Chlor, was der Fall ist, wenn man nicht genug Weingeist anwendete, oder nicht lange genug kochte, oder nicht hinreichend auswusch, so entflammt das Pulver den Weingeist nicht. — Uebrigens verändert sich das Pulver schon beim Auswaschen, denn es stöfst dabei, selbst wenn man ausgekochtes Wasser anwendet, beständig Luftblasen aus. Zeise.

Chlorplatin-Vine. C^4H^4,Pt^2Cl^2.

Zeise. *Pogg.* 21, 497 u. 542; auch *Schw.* 62, 393; 63, 121 u. 136. — *Pogg.* 40, 234.

Entzündliches, verpuffendes Chlorplatin, gekohlenwasserstofftes Chlorplatin [*Pletek-Vine*]. — Von Zeise 1830 entdeckt und untersucht.

Bildung (IV, 588 bis 589).

Darstellung. 1. Man löst 1 Th. Zweifachchlorplatin, welches möglichst frei von Einfachchlorplatin ist, in 10 Th. Weingeist von 0,823 spec. Gewicht, destillirt (zuletzt, wegen des Stofsens und leichten Ueberspritzens bei sehr gelinder Wärme) bis auf $1/6$ Rückstand, filtrirt diesen vom schwarzen entzündlichen Platinabsatz ab, dampft das Filtrat, die *rohe Flüssigkeit*, behutsam zur Trockne ab, zieht den braunen, mit schwarzen und gelben Theilen gemengten Rückstand mit kaltem Wasser aus, trennt die gelbbraune Lösung von der ungelöst bleibenden braunen schleimigen Materie, und dampft sie wieder ab, am besten im Vacuum, in welchem sich am wenigsten unlösliche braune Materie wieder erzeugt, löst den gelben oder gelbbraunen Rückstand wieder in Wasser, wobei wieder einige braune Theilchen bleiben, und dampft das Filtrat wieder im Vacuum über Kalihydrat ab. So bleibt ziemlich reines Chlorplatin-Vine. Zeise.

2. Man fügt zur concentrirten wässrigen Lösung des Chlorplatinvine-Salmiaks so lange concentrirtes wässriges Zweifachchlorplatin, als Platinsalmiak niederfällt, filtrirt die Flüssigkeit schnell ab, und verdunstet sie schnell im Vacuum, zuerst über Vitriolöl, zuletzt über Vitriolöl und Kalihydrat, befreit den gummiartigen und krümlichen Rückstand vom etwa vorhandenen Ueberschuss von Zweifachchlorplatin oder von Chlorplatinvine-Salmiak durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, löst ihn dann in mehr lauem Wasser, filtrirt vom Platinsalmiak ab, und verdunstet im Vacuum. So wird die Verbindung am reinsten erhalten. Zeise.

Eigenschaften. Sehr blass citronengelber Körper. Zeise.

Berechnung nach der Analyse der Chlorkaliumverbindung.

4 C	24	8,09
4 H	4	1,35
2 Pt	198	66,71
2 Cl	70,8	23,85
C^4H^4,Pt^2Cl^2	296,8	100,00

Zersetzungen. 1. Das Chlorplatinvine wird im Lichte braun und schwarz. — 2. Es liefert bei der trocknen Destillation unter mäfsigem Aufbrausen viel salzsaures Gas und Kohlenwasserstoffgas, und

lässt einen schwarzen Rückstand, der beim Erhitzen an der Luft wie Kohle verglimmt und metallisches Platin lässt. — 3. Es entflammt sich, an der Luft entzündet, noch vor dem Glühen und lässt silberweifses Platin. — 4. Die wässrige Lösung, zum Sieden erhitzt, trübt sich schnell, setzt fast alles Platin und zwar im metallischen Zustande ab, und entwickelt zugleich Salzsäure und viel brennbares Gas, aber weder Weingeist, noch Aether. Auch bei mittlerer oder wenig erhöhter Wärme erfolgt, besonders im Lichte, fast völlige Entfärbung unter Absatz eines braunen Schleims. Die wässrige Lösung der nach (2) erhaltenen reinen Verbindung lässt sich im Vacuum unzersetzt verdunsten, aber die Lösung der nach (1) erhaltenen Verbindung erleidet dabei einige Zersetzung. Bei Zusatz von viel Salzsäure jedoch hält die wässrige Lösung sogar das Sieden aus. — 5. Versetzt man die wässrige Lösung genau so lange mit salpetersaurem Silberoxyd, als noch Chlorsilber niederfällt, welches wegen beigemengten Platinabsatzes gelbweifs und pulverig erscheint, und filtrirt, so trübt sich das Filtrat in einigen Minuten und lässt bald viel Platinabsatz als schwarzes Pulver fallen, welches beim Erwärmen bedeutend zunimmt, worauf das Filtrat aus salpetersaurem Silberoxyd aufs Neue Chlorsilber fällt. Also ist ein Theil des Chlors in der Verbindung inniger gebunden. — 6. Die wässrige Lösung, mit überschüssigem Kali kalt gemischt, gibt nach einigen Tagen einen braungrauen schleimigen Absatz, doch bleibt viel Platin gelöst, das nur beim Erwärmen niederfällt. Erwärmt man die wässrige Lösung sogleich mit überschüssigem Kali, so erhält man, unter Entwicklung eines Gases und eines nach Talg riechenden Destillats, ein mit Metallschuppen gemengtes schwarzes Pulver, welches, nach dem Trocknen stark erhitzt, heftig verpufft, und welches den Weingeist entzündet. — Auch beim Schütteln mit Bittererde gibt die wässrige Lösung einen braungrauen schleimigen Niederschlag, welcher sich später in ein schwarzes Pulver verwandelt; auch dieses, durch verdünnte Salpetersäure von der Bittererde befreit, gut gewaschen, und im Vacuum getrocknet, explodirt heftig beim Erhitzen. — 7. Kupfer fällt aus der wässrigen Lösung, unter Bildung von Chlorkupfer, einen schwarzen, beim Erhitzen verpuffenden Mohr. Eben so verhält sich Quecksilber, von welchem jedoch ein Theil zu Platinamalgam wird. — 8. Hydrothiongas, durch die wässrige Lösung geleitet, gibt unter Freiwerden eines Gases und völliger Entfärbung derselben einen gelben, sich bald schwärzenden Niederschlag, welcher nach dem Trocknen im Vacuum beim Erhitzen erst Schwefel und schweflige Säure entwickelt, und dann unter Funkensprühen verprasselt. Die von dem gelben sich schwärzenden Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit hält blofs Salzsäure und etwas Chlorplatin. Zeise.

Verbindungen. Das entzündliche Chlorplatin wird an der Luft nicht feucht, und löst sich ziemlich schwierig, mit gelber Farbe, in *Wasser*. Zeise.

Chlorplatinvine-Ammoniak. — 1. Man fällt eine concentrirte wässrige Lösung von Chlorplatinvine, oder von Chlorplatinvine-Sal-

miak, oder von Chlorplatinvine-Chlorkalium durch schwach überschüssiges ätzendes oder kohlensaures Ammoniak. Bei Anwendung der Chlorkaliumverbindung findet sich im Filtrat das Chlorkalium; bei Anwendung der Salmiakverbindung dient auch das Kali statt des Ammoniaks zur Fällung. Wird ätzendes Ammoniak in zu grofsem Ueberschuss angewendet, so wirkt es auf den Niederschlag zersetzend, daher ist kohlensaures Ammoniak vorzuziehen. ZEISE.

Der voluminose, anfangs hellgelbe Niederschlag schwärzt sich durch Licht und Luft, auch ändert er allmälig seine Farbe unter Wasser oder Weingeist. — Er entwickelt bei der trocknen Destillation brennbares Gas, salzsaures Gas und Salmiak, und lässt ein Gemenge von Platin und Kohle. Bei seiner Verbrennung an der Luft durchfährt zuletzt ein Feuer die Masse. — Die Verbindung löst sich in Wasser etwas leichter als Gyps; die Lösung entwickelt mit Kali Ammoniak und setzt beim Erhitzen mit einer Säure metallisches Platin ab. Weingeist scheint die Verbindung leichter zu lösen als Wasser. Verdünnte Salzsäure färbt sie dunkler gelb, und löst sie dann zu der folgenden Verbindung. ZEISE.

Im Vacuum, dann bei 100° getr.			ZEISE
NH^3	17	5,42	
4 C	24	7,65	
4 H	4	1,27	
2 Pt	198	63,10	62,45
2 Cl	70,8	22,56	22,63
$NH^3+C^4H^4Pt^2Cl^2$	313,8	100,00	

Chlorplatinvine-Salmiak. — *Entzündlicher Platinsalmiak.* Man verdünnt die rohe Flüssigkeit (IV, 701), welche durch concentrirte Chlorkaliumlösung nicht getrübt werden darf, mit der 4fachen Wassermenge, giefst sie vom verpuffenden Platinabsatz ab, löst in ihr Salmiak, welcher 18 Proc. des zur Bildung der rohen Flüssigkeit verbrauchten Zweifachchlorplatins beträgt, dampft die Lösung auf $^1/_3$ ab, zerstöfst die beim Erkalten gebildete braune Krystallmasse, löst sie, nachdem die sehr saure Mutterlauge abgeflossen ist, in wenig warmem Wasser, dampft gelinde ab, erkältet zum Krystallisiren, wäscht die Krystalle mit wenig Wasser, löst sie in einer grösseren Menge, und lässt im Vacuum zum Krystallisiren verdunsten. Hitze würde jetzt zersetzend wirken, weil die Lösung keine Salzsäure mehr hält.

Citronengelbe durchsichtige glänzende, oft $^1/_2$ Zoll lange schiefe rhombische Säulen, die an Luft und Licht einen schwarzen Ueberzug erhalten. ZEISE.

Entwässert			ZEISE
N	14	4,00	
4 C	24	6,86	
8 H	8	2,28	
2 Pt	198	56,54	56,16
3 Cl	106,2	30,32	30,02
$NH^4Cl+C^4H^4,Pt^2Cl^2$	350,2	100,00	

Die Krystalle halten 6,18 Proc. ($2^1/_2$ [oder wohl richtiger 2] At.) Krystallwasser, welches sie bei 100°, so wie im Vacuum, ohne weitere Zersetzung, verlieren; beim Glühen an der Luft lassen sie Platin. Ihre wässrige Lösung zeigt beim Erhitzen für sich, so wie beim

kalten oder heifsen Mischen mit überschüssigem Kali dieselben Zersetzungen, wie die Lösung des Chlorplatinvines für sich. Beim Abdampfen mit Kalilauge gibt sie einen weifsen Niederschlag. Zweifachchlorplatin fällt daraus den Salmiak als Chlorplatin-Salmiak. — Die Krystalle lösen sich in weniger als 5 Th. kaltem Wasser, schwieriger in Weingeist. ZEISE.

Chlorplatinvine-Chlorkalium. *Entzündliches Platinkalisalz.* — Man verdünnt die rohe Flüssigkeit in der Retorte (IV, 701) mit der ungefähr 4fachen Wassermenge, decanthirt sie vom verpuffenden Platinabsatz, löst darin gepulvertes Chlorkalium, welches $^1/_4$ von dem Zweifachchlorplatin beträgt, mit welchem die rohe Flüssigkeit dargestellt wurde, und verfährt übrigens ganz wie bei der Darstellung der Salmiakverbindung. ZEISE.

Citronengelbe, durchsichtige glänzende grofse schiefe rhombische Säulen. u^1 : u = 103° 58′; schiefe Endfläche : u = 112° 5′. FORCHHAMMER. Röthet Lackmus. Schmeckt anhaltend schrumpfend und metallisch. ZEISE.

	Entwässert		ZEISE
K	39,2	10,56	10,61
4 C	24	6,46	6,40
4 H	4	1,07	1,07
2 Pt	198	53,31	52,92
3 Cl	106,2	28,60	28,64
$KCl+C^4H^4,Pt^2Cl^2$	371,4	100,00	99,64

LIEBIG (*Pogg.* 31, 329 und *Ann. Pharm.* 23, 12) ertheilte dem Salze früher die Formel: $KCl,C^4H^5OPt^2Cl^2$, wonach es, statt des Vine, Aether enthielte, und später die Formel: $KCl,C^4H^3Pt^2Cl^2 = KCl,C^4H^3Cl,Pt^2Cl$. Aber die wiederholten Analysen ZEISE's sprechen mehr für Dessen Formel $KCl,C^4H^4Pt^2Cl^2$. Ganz unwahrscheinlich ist die Formel von MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 70, 403): KCl,C^4H^3O,Pt^2Cl^2, da die Analyse und die Zersetzungen des Salzes die Abwesenheit des Sauerstoffs darin darthun.

Das krystallisirte Salz bedeckt sich in Licht und Luft mit einer schwarzen Rinde. Es hält 4,72 Proc. (2 At.) Krystallwasser, welche es bei 100 bis 160° in einem trocknen Luftstrome völlig verliert; auch verwittert es bei Mittelwärme in sehr trockner Luft, und schnell im Vacuum. — Das trockne Salz schwärzt sich ungefähr bei 200°, entwickelt ohne alles Aufblähen 2 Maafs salzsaures auf 1 M. brennbares Gas, und lässt eine graue Masse, die auch etwas Chlorplatinkalium hält. Die Gasentwicklung hört auf, noch ehe die Masse glüht; diese zeigt kein Erglimmen; blofs wenn das Salz nicht ganz trocken war, zeigt sich bei dieser Zersetzung Aethergeruch. — Chlorgas wirkt auf das trockne Salz blofs in der Wärme ein, unter Bildung von salzsaurem Gas und Anderthalbchlorkohlenstoff. Chlor, Brom oder Iod erzeugen mit der wässrigen Lösung des Salzes einen Aethergeruch. — In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt sich das gepulverte trockne Salz, schwärzt sich und entwickelt Spuren von Feuchtigkeit, aber erst beim Erwärmen im Gasstrom wird es völlig zersetzt. Aus der wässrigen Lösung fällt ein Strom Wasserstoffgas allmälig das meiste Platin und zwar metallisch. — Die wässrige Lösung des Chlorkaliumsalzes zeigt dieselbe Zersetzung durch salpetersaure Silberlösung, wie die des Chlorplatinvine's für sich. — Mit Ammoniak gibt sie

bald einen gelben Niederschlag von Chlorplatinvine-Ammoniak. Kalt mit Kalilauge gemischt, setzt sie unter fast vollständiger Entfärbung eine braune schleimige Masse ab; sogleich damit erwärmt, verhält sich die Lösung wie die des Chlorplatinvine's. Die Lösung zersetzt sich bei schwacher Wärme etwas langsamer, als die des Chlorplatinvine's; bei 90° zeigt sie schnelle Zersetzung, doch bleibt immer etwas Platin gelöst. Auch hier hindert Salzsäure, so wie Schwefelsäure und Salpetersäure, die Zersetzung selbst beim Kochen, und auch überschüssiges Chlorkalium scheint zu schützen.

Das Chlorplatinvine-Chlorkalium löst sich in 5 Th. mäfsig warmem Wasser mit gelber Farbe, und weniger reichlich in Weingeist. Zeise.

Chlorplatinvine-Chlornatrium. — Schwierig krystallisirbar, ziemlich schwer, mit gelber Farbe, in Weingeist löslich, aufser bei Zusatz einer Säure.

Liefert *Chlorrhodium* eine ähnliche Verbindung? vgl. Biewend (*J. pr. Chem.* 15, 128).

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns C^4H^4.

Kohlen-Vinester.

$$C^6H^5O^3 = C^4H^5O,CO^2 = 2C^4H^5O^2,C^2O^4.$$

Ettling. *Ann. Pharm.* 19, 17; auch *Pogg.* 39, 157.
Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 201; auch *Ann. Pharm.* 47, 291; auch *J. pr. Chem.* 30, 241.

Kohlensäureäther, kohlensaures Aethyloxyd; Éther carbonique. — Von Ettling 1836 entdeckt.

Darstellung. 1. Man erhitzt in einer Retorte Oxalvinester, welcher frei von Wasser und Weinöl ist, mit Natrium bis auf 130°, und fügt so lange frisches Natrium hinzu, als dieses noch Entwicklung von Kohlenoxydgas veranlasst. Der sich beim Auflösen der erkalteten dunkelrothen dicklichen Masse in Wasser über die wässrige Lösung erhebende Ester wird mit Wasser gewaschen, mit frischem Wasser destillirt, hierauf, wenn er noch Oxalvinester hält, erst über Chlorcalcium getrocknet, dann über etwas Natrium rectificirt, dann, weil durch das Natron etwas Weingeist erzeugt seyn könnte, so lange in einer Retorte für sich erhitzt, bis der Siedpunct stetig ist, worauf man das von jetzt an Uebergehende in einer frischen Vorlage auffängt. Ettling. Kalium verhält sich auf dieselbe Weise. Cahours. Wegen der Bildungsweise s. *Zersetzungen des Oxalvinesters.*

Eigenschaften. Wasserhelle dünne Flüssigkeit, von 0,975 spec. Gew. bei 19°. Ettling. Leichter als Wasser. Cahours. Siedet bei 125 bis 126°, Ettling, bei 125°, Cahours. Dampfdichte 4,243, Ettling; 4,09, Cahours. Riecht erfrischend, Ettling, süfslich ätherisch, Cahours; schmeckt brennend gewürzhaft.

			Ettling	Cahours		Maafs	Dichte
5 C	30	50,85	50,96	50,72	C-Dampf	5	2,0800
5 H	5	8,47	8,53	8,67	H-Gas	5	0,3465
3 O	24	40,68	40,51	40,61	O-Gas	$1^1/_2$	1,6639
$C^5H^5O^3$	59	100,00	100,00	100,00	Ester-Dampf	1	4,0904

Also bei der Annahme: $C^5H^5O^3$ 1-atomiges Gas, gleich dem Vinäther, aber bei der Annahme $C^{10}H^{10}O^6$ halb-atomiges.

Zersetzungen. 1. Der Ester verbrennt am Glasstabe mit einer kleinen blauen Flamme. Ettling. — 2. Er absorbirt durchgeleitetes Chlorgas im Tageslichte unter Warmwerden und Entwicklung von viel salzsaurem Gas, und wird bei längerem Durchleiten zuletzt bei 70 bis 80° in Kohlen-Bichlorvinester, $C^4Cl^2H^3O,CO^2$ verwandelt; dieser geht bei noch längerem Durchleiten von Chlor in der Sonne in krystallischen Kohlen-Perchlorvinester, C^4Cl^5O,CO^2, über. Regnault. — 3. Das Gemisch dieses Esters mit weingeistigem Kali trübt sich beim Erwärmen und setzt kohlensaures Kali ab; die darüber stehende Flüssigkeit hält weder Oxalsäure, noch Ameisensäure. Ettling. — 4. Natrium wirkt kalt nicht ein, aber damit erwärmt, bildet es unter Entwicklung von Kohlenoxydgas eine weifse Salzmasse, welche aus Aethernatron [$C^4H^5NaO^2$] und kohlensaurem Natron [?] besteht. Löwig (*Pogg.* 50, 122). Wohl so: $C^5H^5O^3 + Na = C^4H^5NaO^2 + CO$.

Der Ester löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Vinäther und Weingeist. Cahours.

Weinkohlensäure.

$$C^4H^6O^2,2CO^2 = HO,CO^2 + C^4H^5O,CO^2.$$

Dumas u. Peligot (1840). *Ann. Chim. Phys.* 74, 9; auch *Ann. Pharm.* 35, 284; auch *J. pr. Chem.* 13, 372.

Aetherkohlensäure, *Acide carbovinique.* — Blofs in Gestalt des Kalisalzes bekannt.

Bereitung des Kalisalzes. Man löst Kalihydrat, vorher durch Glühen von allem überschüssigem Wasser befreit, in absolutem Weingeist, und leitet trocknes kohlensaures Gas hindurch unter Vermeidung allen Warmwerdens, welches in Folge der Absorption eintreten könnte, daher es gut ist, von Zeit zu Zeit etwas wasserfreien Aether oder Stücke starrer Kohlensäure hinzuzufügen. Wenn sich ein reichlicher krystallischer Niederschlag von einfach und zweifach kohlensaurem Kali und von weinkohlensaurem Kali gebildet hat, mischt man die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Aether, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, schüttelt ihn mit absolutem Weingeist, welcher blofs das weinkohlensaure Kali löst, schlägt dieses nach dem Filtriren durch Zusatz von Aether nieder, sammelt es auf dem Filter und trocknet es schnell.

Perlglänzend, krystallisch.

			Dumas u. Peligot
KO,CO^2	69,2	53,98	53,47
5 C	30	23,40	23,37
5 H	5	3,90	3,98
3 O	24	18,72	19,18
$C^4H^5KO^2,2CO^2$	128,2	100,00	100,00

$= KO,CO^2 + C^4H^5O,CO^2$.

Das Salz liefert bei der trocknen Destillation brennbares Gas, wenig ätherische Flüssigkeit und ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. Es brennt auf Platinblech mit Flamme, einen kohligen Rückstand lassend. Es zersetzt sich in Berührung mit Wasser (langsamer mit wässrigem Weingeist) in Weingeist und krystallisch niederfallendes doppelt-kohlensaures Kali. Dumas u. Peligot. $C^4H^5KO^2, 2CO^2+HO=C^4H^6O^2+KO,2CO^2$.

Drittel-Borvinester. $3C^4H^5O,BO^3$.

Ebelmen u. Bouquet. *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 55; auch *J pr. Chem.* 38, 215. Ausz. *Compt. rend.* 22, 366, Ausz. *J. pr. Chem.* 38. 215.
Bowman. *Phil. Mag. J.* 29, 546; auch *Mem. and Proc. of the Chim. Soc.* 3, 248.

Einfach- [?] *borsaures Aethyloxyd, Protoborate éthylique, tribasic boracic Aether.* — Von Ebelmen u. Bouquet 1846 entdeckt.

Darstellung. Man leitet Chlorgas durch ein glühendes Gemenge von Boraxsäure und Kohle, und das so erzeugte Gemenge von Chlorboron und Kohlenoxydgas (I, 747), so lange, bis man eine Beimengung von unverbundenem Chlor zu befürchten hat, in eine absoluten Weingeist haltende und mit kaltem Wasser umgebene Flasche. Es bildet sich unter Entwicklung salzsaurer Dämpfe über dem gelben, mit Salzsäure gesättigten Weingeist eine rasch zunehmende Esterschicht. $3C^4H^6O^2+BCl^3=3C^4H^5O,BO^3+3HCl$. Man decanthirt dieselbe und destillirt sie mit einigen Tropfen Weingeist. Zuerst geht etwas mit Salzsäure beladener Weingeist über, dann zwischen 115 und 125° der in einer frischen Vorlage aufzufangende Borvinester. In der Retorte bleibt eine farblose, nach dem Erkalten feste, sehr bitter schmeckende, entflammbare glasige Masse, welche wie der Drittel-Borvinester riecht, nicht so leicht, wie dieser, durch Wasser zersetzt wird, und 26,7 Proc. C und 6,0 H hält (also $2C^4H^5O,3BO^3$ sein könnte). Durch Rectification des Destillats, so dass alles bei 119° Uebergehende für sich aufgefangen wird, erhält man den reinen Borvinester. Ebelmen u. Bouquet. — Bowman verfährt ganz ähnlich, leitet jedoch das Gemenge von Chlorboron und Kohlenoxydgas zuvor durch eine mit Kupferfeile gefüllte U-Röhre, um alles freie Chlor zu entziehen, und dann erst in den absoluten Weingeist, welcher sich in einem in kaltem Wasser abzukühlendem Liebig'schen Kugelapparat befindet. Man bemerkt hierbei, wie sich anfangs unter Wärmeentwicklung in der ersten Kugel eine schwere Flüssigkeit bildet, welche niedersinkt, und sich dann mit dem übrigen Weingeist klar mischt, hierauf trübt sich der Weingeist ohne weitere Wärmeentwicklung durch Ausscheidung feiner Tropfen, die sich vereinigen und als Esterschicht über die schwerere Schicht erheben. Der decanthirte Ester wird durch 4malige gebrochene Destillation von der anhängenden sauren schweren aber flüchtigeren Schicht gereinigt; bei der ersten Destillation entwickeln sich Dämpfe von Salzsäure und Chlorvinafer. Die saure schwere Schicht hat 0,901 spec. Gewicht, siedet ungefähr bei 88°, wobei sich Salzsäure und Chlorvinafer entwickelt, und hält 46,29 Proc. C, 11,56 H, 9,53 Cl und 32,52 O, nebst einer Spur Kohlensäure [scheint also blofs ein Gemisch von Weingeist und Salzsäure zu sein]. Bowman.

Eigenschaften. Wasserhelle und sehr dünne Flüssigkeit von 0,8849 spec. Gew. bei 0°, Ebelmen u. Bouquet; von 0,871 spec. Gew., Bowman. Siedet bei 119°, Ebelmen u. Bouquet; bei 121°, Bowman. Dampfdichte 5,14 Ebelm. u. B., 5,31 Bowman. Riecht eigen-

thümlich, ziemlich angenehm: schmeckt warm und bitter. Ebelmen u. B.; riecht stechend gewürzhaft und schmeckt scharf, Bowman.

			Ebelm. u. B.	Bowman.		Maafs.	Dichte.
12 C	72	49,38	49,12	47,69	C-Dampf	12	4,9920
15 H	15	10,29	10,43	9,90	H-Gas	15	1,0395
3 O	24	16,46	18,05	17,94	B-Dampf	1	0,7487
BO^3	34,8	23,87	22,40	24,29	O-Gas	3	3,3279
Cl				0,18			
3 C^4H^5O,BO^3	145,8	100,00	100,00	100,00	Ester-Dampf	2	10,1081
						1	5,0540

Zersetzungen. Der Ester verbrennt mit schön grüner Flamme und dicken weifsen Nebeln von Boraxsäure, ohne einen Rückstand zu lassen, Ebelm. u. B.; unter Rücklassung von geschmolzener Boraxsäure, Bowman. — Er löst sich schnell in Wasser, unter sofortiger Zersetzung in Weingeist und sich absetzende Boraxsäure; ebenso wirkt die feuchte Luft. Ebelmen u. Bouquet. Daher röthet er an feuchter Luft Lackmuspapier. Die durch wenig Wasser ausgeschiedene Boraxsäure verschwindet bei stärkerem Wasserzusatz. Ebenso zersetzt wässriges Ammoniak oder Kali den Ester in Weingeist und boraxsaures Salz. Bowman. — Mit Weingeist von 36° Bm. destillirt, geht er gröfstentheils unzersetzt über, und lässt nur sehr wenig Boraxsäure. Ebelmen u. Bouquet.

Er mischt sich mit *Vinäther* und *Weingeist* nach allen Verhältnissen. Ebelmen u. Bouquet, Bowman.

Doppelt-Borvinester. $C^4H^5O,2BO^3$.

Ebelmen (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 129, auch *Ann. Pharm.* 57, 319; auch *J. pr. Chem.* 37, 348, Ausz. *Compt. rend.* 18, 1202.

Zweifach-boraxsaures Aethyloxyd, Biborate éthylique.

Feingepulverte verglaste Boraxsäure erhitzt sich mit gleichviel absolutem Weingeist von 18 auf 50°; das Gemisch kommt erst bei 95° in's Sieden. Man unterbricht die Destillation, wenn der Siedpunct auf 110° gestiegen ist, giefst das Uebergegangene zurück, destillirt wieder bis sich der Siedpunct auf 110° erhoben hat, digerirt den halbfesten Rückstand nach dem Zerkleinern 24 Stunden lang mit wasserfreiem Aether, decanthirt diesen vom Ungelösten, und destillirt ihn, bis die Hitze der Retorte auf 200° gestiegen ist.

So bleibt in der Retorte der Ester in Gestalt einer gelblichen dicken Flüssigkeit, welche bei 200° an der Luft weifse Nebel ausstöfst und beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase erstarrt. Dieses ist schon bei Mittelwärme etwas weich, lässt sich bei 40 bis 50° in lange Fäden ziehen, riecht schwach ätherisch, schmeckt brennend und erregt auf der Haut Brennen, wobei es sich in ein weifses Pulver von gewässerter Boraxsäure verwandelt.

			Ebelmen.
4 C	24	22,51	19,8
5 H	5	4,69	4,4
O	8	7,51	9,1
2 BO^3	69,6	65,29	66,7
$C^4H^5O,2BO^3$	106,6	100,00	100,0

Entspricht dem Boraxsäurehydrat $HO,2BO^3$ und dem Borax, $NaO,2BO^3$.

Der Ester zersetzt sich, bei 300° anfangend, unter Schmelzung, Aufblähen und Dickerwerden, in Vinegas, Weingeistdampf, unzersetzten Esterdampf, Wasserdampf und geschmolzene Boraxsäure, frei von Kohle. Anfangs entwickelt sich mehr Vinegas, später mehr Weingeist; zuletzt Wasser und Boraxsäurehydrat. [Dieses entsteht wohl durch die Zersetzung des verflüchtigten Esters durch das sich zuletzt entwickelnde Wasser.] Das entwickelte Vinegas brennt mit grüner Flamme, wegen beigemengten Esterdampfes, der sich durch Waschen mit Wasser entziehen lässt. — Beim Zerreiben mit Wasser zerfällt der Ester unter starker Wärmeentwicklung in Weingeist und Boraxsäure. An feuchter Luft wird er durch langsame Zersetzung oberflächlich weifs.

Der Ester löst sich in *Weingeist* und *Aether*, und verliert dieselben erst bei 200° vollständig; hierbei geht mit dem Weingeist zugleich unzersetzter Ester über, so dass das Destillat mit grüner Flamme brennt, und mit Wasser, durch Abscheidung von Boraxsäure, erstarrt. Ebelmen.

Weinphosphorige Säure. $HO,C^4H^6O^2,PO^3=HO,C^4H^5O,PHO^4$.

Wurtz (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 218. Ausz. *Compt. rend.* 21, 357.

Aetherphosphorige Säure, Acide étherophosphoreux.

Dreifach-Chlorphosphor bildet mit Weingeist von 36° Bm. unter heftiger Wärmeentwicklung Salzsäure, weinphosphorige Säure und Chlorvinafer. $PCl^3+2C^4H^6O^2+2HO=HO,C^4H^6O^3,PO^3+C^4H^5Cl+2HCl$. Bei Anwendung von absolutem Weingeist würde es an 2HO fehlen. Ein kleiner Theil der phosphorigen Säure bleibt im Gemisch in freier Gestalt. — Man fügt, unter beständiger Abkühlung von Aufsen, den Dreifach-Chlorphosphor tropfenweise zum Weingeist, dampft das Gemisch, um Chlorvinafer und Salzsäure zu verjagen, bei gelinder Wärme zuerst an der Luft ab, später im Vacuum, indem man das die Flüssigseit enthaltende Gefäfs mit der Luftpumpe mittelst einer mit Kalihydrat gefüllten Röhre verbindet, sättigt den zurückbleibenden Syrup mit kohlensaurem Baryt, filtrirt vom phosphorigsauren Baryt ab, verdunstet das Filtrat im Vacuum, behandelt den trockenen Rückstand mit absolutem Weingeist, filtrirt vom Chlorbaryum ab, und verdunstet zum Krystallisiren des Barytsalzes.

Die Säure für sich, welche sehr grofse Neigung hat, in phosphorige Säure und Weingeist zu zerfallen, ist kaum bekannt.

Die *weinphosphorigsauren* Salze, *Etherophosphites*, sind haltbarer als die Säure, wenig zum Krystallisiren geneigt und leicht in Wasser löslich.

Kalisalz. — Durch Fällen des wässrigen Barytsalzes mittelst schwefelsauren Kalis, und Verdunsten des Filtrats im Vacuum, erhält man einen dicken, nicht krystallisirenden Syrup.

Barytsalz. — Weifse, amorphe, zerreibliche und zerfliefsliche Masse von der Zusammensetzung: $HO,C^4H^5BaO^2,PO^3=BaO,C^4H^6O^2,PO^3=BaO,C^4H^5O,PHO^4$. Bei der trockenen Destillation entwickelt das Salz unter Aufblähen zuerst entzündliche Producte des Weingeistes, hierauf Phosphorwasserstoffgas, und lässt ein Gemenge von phosphor-

saurem Baryt und Phosphoroxyd. Im trockenen Zustande hält sich das Salz an der Luft, aber im gelösten setzt es allmälig Krystalle von einfach-phosphorsaurem Baryt ab, während sich in der sauren Flüssigkeit Weingeist zeigt. $C^4H^6O^6BaP+2O=C^4H^6O^2+BaO,PO^5$. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist; letztere Lösung wird durch Aether gefällt.

Bleisalz. — Man sättigt die aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure mit frischgefälltem kohlensauren Bleioxyd, und verdunstet das Filtrat im Vacuum. — Glänzende, fett anzufühlende, luftbeständige Krystallschuppen, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich. Die wässrige Lösung setzt allmälig phosphorigsaures Bleioxyd ab.

	Krystallisirt		WURTZ.
4 C	24	11,25	11,25
6 H	6	2,81	2 84
Pb	104	48,74	48,32
P	31,4	14,71	14,85
6 O	48	22,49	22,74
$PbO,C^4H^6O^2,PO^3$	213,4	100,00	100,00

Kupfersalz. — Durch Fällen des Barytsalzes mittelst Kupfervitriols, und Verdunsten des Filtrats im Vacuum. Blaue, amorphe, weiche, zerfliefsliche Masse, in welcher sich das Kupfer allmälig reducirt. WURTZ.

Weinphosphorsäure. $HO,C^4H^6O^2,PO^5=2HO,C^4H^5O,PO^5$.

LASSAIGNE. *Ann. Chim. Phys.* 13, 294; auch *Schw.* 29, 201; auch *N. Tr.* 5, 1, 137.
PELOUZE *Ann. Chim. Phys.* 52, 37, auch *J. Chim. med.* 9, 129; auch *Schw.* 67, 330 u. 355; *Ann. Pharm.* 6, 129.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 6, 149.

Aetherphosphorsäure, Acide phosphorinique. — Von LASSAIGNE 1820 entdeckt, von PELOUZE und LIEBIG genauer untersucht.

Wegen der Bildung aus Weingeist vgl. (IV, 583). — Auch mit Aether bildet die Phosphorsäure Weinphosphorsäure, nur viel schwieriger, als mit Weingeist. PELOUZE.

Darstellung. Man mischt 1 Theil 95procentigen Weingeist mit 1 Th. gewöhnlicher oder Pyro-Phosphorsäure von starker Syrupdicke, erhitzt das Gemisch einige Minuten auf 60 bis 80°, verdünnt es nach 24 Stunden mit seinem 8fachen Maafs Wasser, neutralisirt es mit möglichst feingepulvertem kohlensauren Baryt, kocht das Ganze einige Zeit, um den unverbundenen Weingeist zu verjagen, lässt es auf 70° abkühlen, filtrirt, und lässt aus dem Filtrat in der Kälte den weinphosphorsauren Baryt anschiefsen. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes lässt sich durch vorsichtig zugefügte Schwefelsäure und Filtriren die wässrige Weinphosphorsäure erhalten; auch kann man das in Wasser gelöste Bleisalz durch Hydrothion zersetzen und filtriren. Eines dieser Filtrate, zuerst über freiem Feuer, dann im Vacuum über Vitriolöl bei Mittelwärme abgedampft, lässt die concentrirte Säure als ein Oel, welches bei längerem Verweilen im Vacuum weder austrocknet, noch sich zersetzt. PELOUZE.

Die concentrirte Säure ist ein farbloses und geruchloses dickes Oel, welches stark Lackmus röthet und beifsend sauer schmeckt. Es setzt einige glänzende Krystalle der Säure ab, die aber bei —22° nicht zunehmen. Beim Kochen entwickelt es zuerst Vinäther mit Weingeist, dann Vinegas mit einer Spur Weinöl und lässt mit Kohle gemengte Phosphorsäure. PELOUZE. Mit essigsaurem Kali destillirt, liefert es reinen Essigvinester. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 13, 32).

Die concentrirte Säure mischt sich mit Wasser nach allen Verhältnissen, und lässt sich durch Kochen ohne alle Zersetzung bis zu einem gewissen Puncte concentriren. PELOUZE.

In den *weinphosphorsauren Salzen, Phosphovinates,* kommen 2 At. Metall auf 1 At. Säure, und zwar gemäfs LIEBIG's Analyse des Barytsalzes, nach einer der folgenden Formeln: $MO,C^4H^5MO^2,PO^5$, oder $HO,C^4H^4M^2O^2,PO^5$, oder $C^4H^4M^2O^2,PHO^6$ (GERHARDT), oder $2MO,C^4H^5O,PO^5$ (Radicaltheorie). Sie halten eine Hitze von 200° ohne Zersetzung aus; sie sind in Wasser zum Theil nur schwierig löslich; aber leicht in verdünnten Säuren. PELOUZE.

Weinphosphorsaures Kali. — Durch Fällung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. Krystallisirt sehr schwierig und undeutlich; schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser; ist sehr zerfliefslich. PELOUZE.

Weinphosphorsaures Natron. — Eben so erhalten, und von gleicher Beschaffenheit.

Weinphosphorsaurer Baryt. — Farblose, sehr kurze gerade rhombische Säulen, durch Abstumpfung der scharfen Säulenkanten in 6seitige Tafeln übergehend. Schmeckt angenehm salzig und bitter. Verwittert sehr langsam an der Luft; verliert bei 120° 30,575 Proc. (29,15 Proc. LIEBIG) Krystallwasser, wobei es perlglänzend wird, entwickelt dann bei dunklem Glühen Wasser, Kohlenwasserstoff, Spuren von Weingeist und Aether, und lässt, mit Kohle gemengten, halb-pyrophosphorsauren Baryt ($2BaO,PO^5$). Mengt man das trockene Salz vor dem Glühen mit kohlensaurem Kali, so liefert es ebenfalls keinen Weingeist, sondern dieselben flüchtigen Producte, wie für sich. PELOUZE. Das sorgfältig getrocknete Salz entwickelt beim Erhitzen bis zur Verkohlung Vinegas und Weingeist. LIEBIG. Aus seiner wässrigen, kalt mit Salpetersäure versetzten Lösung fällt Weingeist salpetersauren Baryt, während freie Weinphosphorsäure gelöst bleibt. Das Salz zeigt sich bei 40° am reichlichsten in Wasser löslich, und die bei dieser Temperatur gesättigte Lösung setzt sowohl beim Erkälten als beim Erhitzen Krystalle von 12fach gewässertem Salz ab. 1 Th. (krystallisirtes?) Salz löst sich bei 0° in 29,4, bei 5° in 30,3, bei 20° in 14,9, bei 40° in 10,7, bei 50° in 12,5, bei 55° in 11,2, bei 60° in 12,4, bei 80° in 22,3 und bei 100° in 35,7 Th. Wasser. Das Salz löst sich nicht in Weingeist und Aether und wird durch diese aus dem Wasser gefällt. PELOUZE.

Bei 120° getrocknet.			Pelouze.	Liebig.
2 BaO	153,2	58,56	56,90	85,92
PO^5	71,4	27,29	25,90	
4 C	24	9,18	9,17	9,28
5 H	5	1,91	2,26	1,69
O	8	3,06	5,77	3,11
$BaO,C^4H^5BaO^2,PO^5$	261,6	100,00	100,00	100,00

Krystallisirt			Liebig.	Pelouze.
2 BaO	153,2	41,45	60,88	
PO^5	71,4	19,32		
4 C	24	6,49	6,58	
5 H	5	1,35	1,19	
O	8	2,17	2,20	
12 Aq	108	29,22	29,15	30,575
$BaO,C^4H^5BaO^2,PO^5$ + 12 Aq	369,6	100,00	100,00	

Pelouze nimmt im trocknen Salz 2 $BaO,C^4H^6O^2,PO^5$ an.

Weinphosphorsaurer Strontian. — Krystallisirt schwierig, in wasserhaltenden Krystallen; löst sich weit weniger in heifsem Wasser, als in kaltem, und wird daraus durch Weingeist gefällt. Pelouze.

Weinphosphorsaurer Kalk. — Man lässt nach dem Boullay-schen Verfahren (IV, 529) zu, in einer Retorte erhitzter, Phosphorsäure von 1,50 spec. Gew. gleichviel Weingeist tropfenweise treten, destillirt unter öfterem Zurückgiefsen des Destillats, bis dieses reich an Aether ist, löst den bräunlichen zähen Rückstand in Wasser, übersättigt mit Kalkmilch, filtrirt vom phosphorsauren Kalke ab, fällt aus dem Filtrat den freien Kalk durch hindurchgeleitete Kohlensäure, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und dampft ab. So bleibt der weinphosphorsaure Kalk als eine weifse, aus feinen Nadeln bestehende Masse von schwach scharfem Geschmack. Er liefert bei der trockenen Destillation Gas vom Geruche des Essigvinesters, Wasser, Weinöl und ein Gemenge von Kohle und halbphosphorsaurem Kalk. Auch beim Abdampfen mit Salpetersäure lässt er dieses Salz. Er löst sich leicht in Wasser und wird an der Luft feucht, ohne zu zerfliefsen. Lassaigne.

Kleine, starkglänzende, glimmerartige Blättchen, beim Mischen des Barytsalzes mit salpetersaurem oder salzaurem Kalk niederfallend, 4 At. Wasser haltend, schwierig in reinem Wasser, aber leicht in solchem löslich, welches Weinphosphorsäure oder Essigsäure hält. Pelouze.

Der weinphosphorsaure Baryt gibt mit *Einfach-Chlorzinn*, den *Bleisalzen*, *Quecksilbersalzen* und *Silbersalzen* Niederschläge, welche in verdünnten Säuren löslich sind; er fällt aber nicht das Einfach- und Anderthalb-Chloreisen, das Chlornickel, Chlorkupfer, Dreifach-Chlorgold und Zweifach-Chlorplatin. Pelouze.

Die verdünnte Säure löst das *Zink* und das *Eisen* unter Wasserstoffgasentwicklung zu einem Zinksalze oder Eisensalze. Pelouze.

Weinphosphorsaures Bleioxyd. — Wird durch den weinphosphorsauren Baryt aus einem Bleisalze im wasserfreien Zustande gefällt; ist von allen weinphosphorsauren Salzen am wenigsten löslich.

			Pelouze.
2 PbO	224	67,39	86,28
PO^5	71,4	21,48	
4 C	24	7,22	7,68
5 H	5	1,50	1,81
O	8	2,41	4,23
$PbO,C^4H^5PbO^2,PO^5$	332,4	100,00	100,00

Weinphosphorsaures Silberoxyd. — Das Barytsalz fällt aus salpetersaurem Silberoxyd wasserhaltende Krystalle, im Ansehen und in der geringen Löslichkeit dem Kalksalze ähnlich. Pelouze.

Die concentrirte Säure mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen; sie coagulirt das Eiweifs. Pelouze.

Hydrothion-Schwefelvine? Schwefelwasserstoff-Schwefelätherin?
$C^4H^6S^4 = C^4H^4S^2,2HS$?

Löwig u. Weidmann. *Pogg.* 49, 132; auch *J. pr. Chem.* 19, 434.

Ein Gemisch von weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium und Oel des ölbildenden Gases setzt in einer verschlossenen Flasche viel Chlorkalium ab. Die hiervon decanthirte farblose Flüssigkeit liefert eine weingeistige Lösung der genannten Schwefelverbindung, nur mit wenig Hydrothion verunreinigt, welches sich durch wenig Bleizucker beseitigen lässt. $C^4H^4Cl^2 + 2(KS,HS) = C^4H^6S^4 + 2KCl$.

Die Flüssigkeit zeigt einen widrigen Geruch, dem des Hydrothions ähnlich. Mit Wasser verdünnt (worauf sie an der Luft nach einiger Zeit milchig wird), fällt sie die Bleisalze schwefelgelb (nach einiger Zeit in Weifs übergehend), die Eisenoxydsalze grün, die Kupferoxydsalze blau, den Aetzsublimat weifs, und das salpetersaure Silberoxyd, das Dreifach-Chlorgold und das Zweifach-Chlorplatin gelb.

Der Bleiniederschlag.			Löwig u. Weidmann.
2 Pb	208	69,33	68,05
4 C	24	8,00	8,71
4 H	4	1,34	1,71
4 S	64	21,33	21,60
	300	100,00	100,07

Schwefligsaures Schwefeläthyl? Oder Unterschwefelsaures Vine?
$C^4H^5S^2O^2 = C^4H^5S,SO^2$? Oder $C^4H^4S^2O^2 = C^4H^4,S^2O^2$?

Löwig u. Weidmann. *Pogg.* 49, 324.
H. Kopp. *Ann. Pharm.* 35, 343.

Bei der Digestion von verdünnter Salpetersäure mit überschüssigem Mercaptan fällt unter rother Färbung des Gemisches nach einiger Zeit ein Oel nieder; man digerirt längere Zeit unter Zusatz von Salpetersäure, bis das Mercaptan ganz oder gröfstentheils zersetzt ist, aber auch nicht zu lange, weil sonst fast blofs weinschweflige Säure entstehen würde, verdünnt hierauf sogleich das heifse Gemisch mit viel Wasser, um die weitere Zersetzung zu hindern, trennt das Oel von der wässrigen Flüssigkeit, hält es längere Zeit bei 60 bis 70°, um das übrige Mercaptan zu verflüchtigen, destillirt es mit Wasser und trocknet es mittelst Chlorcalciums. Löwig u. Weidmann. — Man bringe das Oel mit der salpetersauren Flüssigkeit auf ein feuchtes Filter, welches das Oel nicht durchlässt, wasche es darauf gut mit Wasser, und trockne es durch

Chlorcalcium, welches ihm bei längerem Einwirken auch seine gelbliche Färbung nimmt. H. Kopp.

Wasserhelles Oel, schwerer als Wasser (von 1,24 spec. Gew. Kopp); siedet bei 130 bis 140°, und lässt sich mit Wasser unverändert destilliren; während es, für sich destillirt, einige Zersetzung zu erleiden scheint. Riecht sehr widrig und lange anhaltend zwiebelartig. Löwig u. Weidmann.

Berechnung *a*.			Berechnung *b*.			Löwig u. Weidm.	H. Kopp.
4 C	24	31,17	4 C	24	31,58	31,15	31,12
5 H	5	6,49	4 H	4	5,26	6,49	6,46
2 S	32	41,56	2 S	32	42,11	41,52	46,56
2 O	16	20,78	2 O	16	21,05	20,84	15,86
$C^4H^5S^2O^2$	77	100,00	$C^4H^4S^2O^2$	76	100,00	100,00	100,00

Löwig u. Weidmann ziehen die Berechnung *a* vor; doch gibt die Analyse hiefür den H gar zu knapp. Bei der grofsen Menge von Schwefel, welche Kopp erhielt (eine noch gelbliche Probe gab Ihm sogar 47,84 Proc.) wird die Zusammensetzung noch zweifelhafter.

Das Oel zersetzt sich bei der Destillation für sich gröfstentheils, lässt einen porosen kohligen Rückstand, und gibt ein sehr stechend riechendes Destillat, dessen Siedpunct anfangs 55° beträgt, aber fortwährend steigt. Es brennt mit blauer Flamme. Es wird durch warmes Vitriolöl geschwärzt. Kopp. — Es wird durch Salpetersäure durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff völlig in weinschweflige Säure, $C^4H^5S^2O^6$ [$C^4H^4S^2O^6$] verwandelt. — Bei der Digestion mit Kalilauge zerfällt es einestheils in sich abscheidendes Thialöl und in Weingeist, welche abdestillirt werden können, und in doppelt-sulfäthylschwefelsaures Kali, welches nach dem Sättigen des überschüssigen Kalis mit Kohlensäure, und Abdampfen im Wasserbade durch Weingeist ausgezogen werden kann. $7C^4H^5S^2O^2 + 2HO = 2C^4H^6O^2 + 3C^4H^5S^2 + 2C^4H^5S^4O^6$. Löwig u. Weidmann.

Schwefligvinester. C^4H^5O,SO^2.

Ebelmen u. Bouquet. (1845.) *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 66; auch *J. pr. Chem.* 38, 223; Ausz. *Compt. rend.* 20, 1592; 22, 370.

Schwefligsaurer Aether, schwefligsaures Aethyloxyd, Sulfite d'Oxyde d'Ethyle.

Man fügt so lange absoluten Weingeist zu Chlorschwefel, als sich unter starker Erhitzung salzsaures Gas entwickelt und Schwefel niederschlägt, und destillirt bei gewechselter Vorlage; zuerst geht ein an Salzsäure reicher Weingeist über; hierauf steigt die Hitze des sich unter Zusammenschmelzen des Schwefels klärenden und rothbraun färbenden Rückstandes schnell, und zwischen 150 und 170° geht der Ester über, während viel Schwefel zurückbleibt. Das Destillat wird noch zweimal gebrochen destillirt, bis es einen stetigen Siedpunct von 160° zeigt.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,085 spec. Gew. bei 16°. Siedpunct 160°; Dampfdichte 4,78. Riecht ätherisch, etwas nach Pfeffermünze; schmeckt erst kühlend, dann brennend und hinterher schweflig.

			Ebelm. u. B.		Maafs.	
4 C	24	34,78	34,46	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	7,25	7,62	H-Gas	5	0,3465
S	16	23,19	23,08	S-Dampf	$^1/_6$	1,1093
3 O	24	34,78	34,84	O-Gas	$1^1/_2$	1,6639
C^4H^5O,SO^2	69	100,00	100,00	Esterdampf	1	4,7837

Also 1-atomiger Dampf, wie Vinätherdampf.

Der Ester lässt sich nur nach vorherigem Erhitzen entzünden und verbrennt mit bläulicher Flamme und starkem Geruch nach schwefliger Säure. — Er zersetzt sich in schlecht verschlossenen Gefäfsen durch die eindringende feuchte Luft unter Freiwerden von schwefliger Säure; auch wenn man ihn aus seiner weingeistigen Lösung durch Wasser fällt, so löst er sich in einem Ueberschusse desselben wieder auf, aber sehr langsam und unter Freiwerden von schwefliger Säure; auch gibt die Lösung des Esters in weingeistigem Kali beim Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Salzsäure einen starken Geruch nach schwefliger Säure. — Das Chlorgas wirkt schon im Tageslichte heftig ein, aber erst im Sonnenlichte wird die Zersetzung in salzsaures Gas, Anderthalbchlorkohlenstoff (C^4Cl^6), Chlorschwefelsäure ($SClO^2$) und Chloraldehyd ($C^4Cl^4O^2$) vollständig. $2C^4H^5SO^3 + 22Cl = C^4Cl^6 + 2SClO^2 + C^4Cl^4O^2 + 10HCl$. — Also wirkt das Chlor auf den Schwefligvinester auf dieselbe Weise, wie wenn es auf Aether für sich und auf schweflige Säure für sich wirkte, was für die Ansicht zu sprechen scheint, dass diese zwei Verbindungen im Ester präexistiren. — Der Ester, in mit Chlor gefüllten Flaschen dem Sonnenlicht dargeboten, bildet breite Blätter von C^4Cl^6, welche sich lösen, wenn sich die übrige Flüssigkeit erhitzt, und sich bei deren Erkalten wieder ausscheiden. Nach beendigter Wirkung zeigt sich unter den Blättern eine wasserhelle, an der Luft stark rauchende und erstickend sauer riechende Flüssigkeit, ein Gemisch von $SClO^2$ und $C^4Cl^4O^2$, worin noch etwas C^4Cl^6 gelöst ist. Sie fängt unter 100° zu sieden an, liefert zuerst ein farbloses rauchendes Destillat und ein Sublimat von C^4Cl^6, und zuletzt unter Schwärzung und auf 160 bis 170° steigendem Siedpunct, ein gefärbtes Destillat. Trockne Luft, durch die Flüssigkeit geleitet, nimmt den Dampf von Chlorschwefelsäure auf, so dass sie, hierauf durch Wasser geleitet, diesem Salzsäure und Schwefelsäure mittheilt. Im Wasser sinkt die saure Flüssigkeit nieder und löst sich darin theilweise unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Gasblasen, die wieder absorbirt werden; das sich lösende ist die Chlorschwefelsäure; das in kaltem Wasser ungelöst bleibende Oel ist Chloraldehyd mit etwas C^4Cl^6; es verschwindet in heifsem Wasser durch Umwandlung in Chloressigsäure, wobei sich das C^4Cl^6 ausscheidet. Die saure Flüssigkeit verwandelt sich in trocknem Ammoniakgas in eine feste Masse, welche sich theilweise, als Salmiak, schwefelsaures Ammoniak und Sulfamid (I, 864) in Wasser löst. Aus wässrigem Ammoniak fällt die saure Flüssigkeit unter Zischen C^4Cl^6 und Chloracetamid ($C^4NH^2Cl^3O^2$).

Der Schwefligvinester mischt sich nach allen Verhältnissen mit Aether und Weingeist. Ebelmen u. Bouquet. vgl. Hare (*Phil. Mag. J.* 12, 474).

Weinschweflige Säure. $C^4H^6S^2O^6 = C^4H^6O^2,2SO^2$.

Löwig u. Weidmann. *Pogg.* 47, 153; 49, 329.
Herrmann Kopp. *Ann. Pharm.* 35, 346.

Sulfäthylschwefelsäure Löwig u. Weidmann, *Acide éthylique sulfuré* Gerhardt. Von Löwig u. Weidmann 1839 entdeckt. — Entsteht beim Einwirken überschüssiger Salpetersäure auf Mercaptan.

Man fügt wenig Mercaptan zu mäfsig starker Salpetersäure, welche mit dem aufschwimmenden Mercaptan sich zuerst langsam in eine rothe Flüssigkeit verwandelt, hierauf unter starker Wärmeentwicklung salpetrige Dämpfe ausstöfst; so oft die Wirkung nachlässt, fügt man von Neuem kleine Mengen von Mercaptan hinzu,

welches jedoch nicht im Ueberschuss angewendet werden darf. Die gebildete Flüssigkeit hält neben der weinschwefligen Säure um so mehr Schwefelsäure beigemischt, je concentrirter die Salpetersäure war, und wird daher mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme am reichlichsten erhalten. — Man dampft die Flüssigkeit, um die übrige Salpetersäure zu verjagen, im Wasserbade zum Syrup ab, löst diesen in Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab, und stellt durch Abdampfen und Erkälten Krystalle von weinschwefligsaurem Baryt dar. Man löst diese in Wasser, fällt den Baryt durch schwach überschüssige Schwefelsäure, digerirt das Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd, bis sich etwas Blei gelöst zeigt, fällt dieses nach dem Filtriren durch Hydrothion, filtrirt und erhält durch Abdampfen die Säure. Löwig u. Weidmann.

Die Säure ist ein schweres Oel (von 1,30 spec. Gew. Kopp), in welchem sich, besonders in der Kälte, nach einiger Zeit wasserhelle Krystalle bilden. Sie ist geruchlos, und schmeckt stark sauer, hinterher sehr unangenehm, an den Geruch nach Phosphorwasserstoff erinnernd. Löwig u. Weidmann.

			Kopp
4 C	24	21,82	22,26
6 H	6	5,45	6,14
2 S	32	29,09	
6 O	48	43,64	
$C^4H^6O^2,2SO^2$	110	100,00	

Löwig u. Weidmann, so wie Kopp betrachten die hypothetisch trockne Säure als $C^4H^5S^2O^4 = C^4H^5SO,SO^3$, also für sich $= C^4H^6S^2O^5$. Aber Laurent u. Gerhardt machen mit Recht darauf aufmerksam, dass diese Säure dasselbe in der Vinereihe ist, was Kolbe's methylschweflige Säure, $C^2H^4S^2O^6$ (IV, 249) in der Formereihe, wonach sie in dem für sich trocknen Zustande als $C^4H^6S^2O^6$ zu betrachten ist, und zwar nach diesen Chemikern als $C^4H^6,2SO^3$, oder nach dem Handbuch als $C^4H^6O^2,2SO^2$. Die Analysen der Salze von Löwig u. Weidmann, so wie die von Kopp, sind dieser Ansicht günstig. Auch hier spricht das Verhalten der Salze im Feuer für die Annahme, dass sie schweflige Säure, und nicht Schwefelsäure halten.

Verbindungen. Die Säure löst sich leicht in Wasser, und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Löwig u. W.

Die *weinschwefligsauren Salze* werden erst in starker Hitze zersetzt, schwärzen sich, liefern schweflige Säure und widrig riechende schwefelhaltende Dämpfe, die mit violetter Flamme verbrennen. Löwig u. W.

Weinschwefligsaures Ammoniak. — Die Säure setzt bei der Sättigung mit Ammoniak weiſse, nicht in Wasser lösliche, völlig verbrennliche Flocken ab; das Filtrat verliert beim Verdampfen Ammoniak und liefert zerflieſsliche, leicht in Weingeist lösliche Tafeln des *sauren Salzes*. L. u. W.

Weinschwefligsaures Kali. — Die heiſs mit kohlensaurem Kali neutralisirte Säure gibt beim Erkalten weiſse undurchsichtige Blätter. (Auch kann man das Barytsalz durch die richtige Menge von schwefelsaurem Kali fällen und filtriren. Kopp.) Die Krystalle verlieren bei 120° in einem trocknen Luftstrome 6,75 Proc. Wasser; der Rückstand schmilzt über 120° unter weiterem Wasserverlust, und gesteht dann beim Erkalten krystallisch. Ueber den Schmelzpunct hinaus er-

hitzt, wird das Salz braun, bläht sich auf, entwickelt stinkende Dämpfe, und lässt schwefelsaures Kali mit Schwefelkalium. — Das Salz zieht Feuchtigkeit aus der Luft an; es löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Weingeist, aus dem es in perlglänzenden Blättern niederfällt. Löwig u. Weidmann.

			L. u. W. bei 120°	Kopp bei 100°
KO	47,2	31,85	31,31	31,25
4 C	24	16,20	16,54	16,24
5 H	5	3,37	4,01	4,00
2 S	32	21,59		
5 O	40	26,99		
$C^4H^5KO^2,2SO^2$	148,2	100,00		

Löwig u. Weidmann fanden im geschmolzenen Salze 33,42 Proc. KO; im bei 120° getrockneten 31,31 und im krystallisirten 30,41; und da das krystallisirte bei 120° 6,75 Proc. Wasser verliert, und dann beim Schmelzen noch mehr, so ist nach Ihnen das geschmolzene Salz = KO,C^4H^5SO,SO^3; im bei 120° getrockneten Zustande hält es 1 Aq und im krystallisirten 2 Aq. Es ist zu ermitteln, ob der Wasserverlust beim Schmelzen 1 At. beträgt, und ob diesem Wasser nicht schon Zersetzungsproducte beigemischt sind.

Weinschwefligsaures Natron. — Auf dieselben zwei Weisen zu erhalten. Die Krystalle halten Wasser und lassen sich nicht ohne Zersetzung schmelzen. Sie zerfliefsen langsam an der Luft, lösen sich schwer in kaltem Weingeist und krystallisiren aus der Lösung in heifsem. Löwig u. Weidmann.

	Bei 100° getrocknet		Kopp
NaO	31,2	23,60	23,16
4 C	24	18,15	17,60
5 H	5	3,78	3,91
2 S	32	24,21	26,61
5 O	40	30,26	28,72
$C^4H^5NaO^2,2SO^2$	132,2	100,00	100,00

Weinschwefligsaurer Baryt. — Bildet mit 1 At. Wasser wasserhelle schief rhombische Tafeln von dem unangenehmen Geschmack der Säure. Sie verlieren ihr Wasser, 5,19 (5,4 Kopp) Proc. betragend, schon unter 100°; der Rückstand schwärzt sich erst bei sehr starker Hitze, entwickelt dann schwefelhaltige, widrig stechend riechende, brenzliche Producte, mit violetter Flamme verbrennend, und lässt einen kohligen pyrophorischen Rückstand. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt das Salz schweflige Säure, während schwefelsaurer Baryt ungelöst bleibt. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und etwas in wässrigem, nicht in absolutem Weingeist, welcher es aus der Lösung in wässrigem Weingeist nach einiger Zeit in weifsen Krystallflocken fällt. Löwig u. W.

			Löwig u. W. bei 120°	Kopp bei 100°
BaO	76,6	43,13	44,74	43,66
4 C	24	13,51	14,40	14,24
5 H	5	2,82	3,09	3,12
2 S	32	18.02	19,51	19,19
5 O	40	22,52	18,26	19,79
$C^4H^5BaO^2,2SO^2$	177,6	100,00	100,00	100,00

Weinschwefligsaurer Kalk. — Die mit kohlensaurem Kalk gesättigte wässrige Säure liefert beim Erkalten luftbeständige wasser-

helle Krystalle, denen des Barytsalzes gleichend, aber nicht blofs in Wasser, sondern auch in Weingeist leicht löslich. Löwig u. W.

	Bei 100° getrocknet		Kopp
CaO	28	21,71	22,65
4 C	24	18,60	17,94
5 H	5	3,87	4,08
2 S	32	24,81	24,22
5 O	40	31,01	31,11
$C^4H^5CaO^2,2SO^2$	129	100,00	100,00

Weinschwefligsaure Bittererde. — Krystallisirt beim Erkalten in Säulen, welche in der Wärme ihr Krystallwasser verlieren, und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Löwig u. W.

Weinschwefligsaures Manganoxydul. — Aus der heifs gesättigten Lösung des kohlensauren Manganoxyduls in der wässrigen Säure schiefst es in farblosen Nadeln an, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Löwig u. W.

Weinschwefligsaures Zinkoxyd. — Eben so erhalten. Dendritisch vereinigte undeutliche Krystalle, in trockner Luft verwitternd, in feuchter Wasser anziehend. Das krystallisirte Salz schmilzt beim Erhitzen, und gesteht beim Erkalten krystallisch. Es verliert bei 120° 8,72 Proc. (2 At.) und bei 180° im Ganzen 22,96 Proc. (5 At.) Wasser. Aber das bei 180° getrocknete Salz hält noch 3 At. Wasser, denn die Analyse gibt darin blofs 24,85 Proc. ZnO, 15,48 C und 5,08 H. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Löwig u. W.

Weinschwefligsaures Bleioxyd. — Die mit kohlensaurem Bleioxyd kochend gesättigte wässrige Säure liefert beim Erkalten Blätter und Tafeln, welche bei 120° 2,2 Proc. ($^1/_2$ At.) Wasser verlieren, bei stärkerem Erhitzen unter Aufblähen schmelzen, und im Rückstande viel Schwefelblei lassen. Löwig u. W.

	Bei 120° getrocknet		Löwig u. W.	Kopp
PbO	112	52,58	51,45	52,55
4 C	24	11,27	11,98	11,22
5 H	5	2,35	2,64	2,52
2 S	32	15,02	15,83	15,69
5 O	40	18,78	18,10	18,02
$C^4H^5PbO^2,2SO^2$	213	100,00	100,00	100,00

Weinschwefligsaures Eisenoxydul. — Das Eisen löst sich in der kochenden concentrirten Säure, welche dann beim Erkalten farblose, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Säulen absetzt. Löwig u. W.

Weinschwefligsaures Kupferoxyd. — Durch Sättigung der wässrigen Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd. Hellblaue durchsichtige Krystalle, ganz von der Form des Barytsalzes, welche bei 120° 10,36 Proc. (2 At.) Wasser verlieren und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Löwig u. W.

a. Bei 120° getrocknet			Löwig u.W.	b. Krystallisirt			Löw.u.W.
CuO	40	23,81	23,28				
4 C	24	14,29	15,00	a	168	90,32	89,64
8 H	8	4,76	5,67	2Aq	18	9,68	10,36
2 S	32	19,05	19,82				
8 O	64	38,09	36,23				
$C^4H^5CuO^2,2SO^2+3Aq$	168	100,00	100,00	+2Aq	186	100,00	100,00

Weinschwefligsaures Silberoxyd. — Die Lösung des kohlensauren Silberoxyds in der heifsen wässrigen Säure gesteht beim Erkalten zu einer aus farblosen Krystallblättern bestehenden Masse. Die Krystalle, im Glasrohr erhitzt, schmelzen unter Entwicklung von [anhängendem?] Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung färbt. Sie lösen sich in Wasser und Weingeist. Löwig u. W.

Krystallisirt			Löwig u. W.
AgO	116	53,46	51,51
4 C	24	11,06	11,32
5 H	5	2,30	2,71
2 S	32	14,75	
5 O	40	18,43	
$C^4H^5AgO^2,2SO^2$	217	100,00	

Die weinschweflige Säure ist mit Weingeist nach allen Verhältnissen mischbar. Löwig u. Weidmann.

Doppeltsulfäthylschwefelsäure.

Löwig u. Weidmann (1840). *Pogg.* 49, 326.

Fast blofs in der Verbindung mit Kali bekannt.

Man digerirt wässriges schwefligsaures Schwefeläthyl (IV, 713) mit Kalilauge, destillirt das Thialöl und den Weingeist, die sich hierbei gebildet haben, ab, sättigt das in der rückständigen Flüssigkeit überschüssig vorhandene Kali mit Kohlensäure, dampft im Wasserbade zur Trockne ab, und zieht daraus das Kalisalz durch Weingeist aus. Beim Abdampfen desselben im Wasserbade bleibt ein gelblicher Syrup mit Krystallspuren, und nach stärkerem Einengen, wobei sich Wasser entwickelt, bilden sich beim Erkalten feine Blätter und Nadeln. Das bei 140° getrocknete Salz ist weifs, und verkohlt sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung stinkender schwefelhaltiger Producte. Das Salz zerfliefst an der Luft.

Die wässrige Lösung des Kalisalzes fällt das salpetersaure Quecksilberoxydul schwarz, und den Aetzsublimat weifs; auf Blei-, Kupfer- und Silber-Salze wirkt sie nicht ein.

Bei 100° getrocknet			Löwig u. W.
2 KO	94,4	38,63	38,48
4 C	24	9,82	10,82
6 H	6	2,45	2,53
4 S	64	26,19	25,12
7 O	56	22,91	23,05
	244,4	100,00	100,00

Die unwahrscheinliche Formel, welche diese Analyse gibt, lässt eine Wiederholung derselben wünschen.

Carbylsulfat. $C^4H^4,4SO^3$.

Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 65, 98; auch *Ann. Pharm.* 25, 32; auch *J. pr. Chem.* 12, 109.
Magnus. *Pogg.* 47, 509.

Acide sulfacetylique. Von REGNAULT 1837 entdeckt, von MAGNUS genauer untersucht.

Bildet sich unter starker Wärmeentwicklung beim Zusammenbringen der wasserfreien Schwefelsäure mit Vinegas, Aether oder absolutem Weingeist.

Darstellung. 1. Man lässt Vinegas, zuvor mittelst Durchleitens durch Kali und Vitriolöl gereinigt, gleichzeitig mit dem Dampfe der trocknen Schwefelsäure in ein U-Rohr treten; die sich bildende Verbindung bekleidet in Strahlen die Wandungen der Röhre; um die Schwefelsäure möglichst zu sättigen, wird zuletzt einige Zeit unter Erwärmung der Röhre auf 50 bis 60° blofs noch Vinegas durchgeleitet; doch bleibt immer etwas Schwefelsäure unverbunden, durch das Rauchen der Masse erkennbar. Andere Producte entstehen nicht, namentlich kein Hydrat der Schwefelsäure. REGNAULT. Die Reinigung der so erhaltenen Verbindung auf Thonplatten (s. Darstellung 2) gelingt schwierig, weil sie aus einer dichten Krystallmasse besteht. MAGNUS.

2. Man verdichtet den aus rauchendem Vitriolöl in einer Retorte entwickelten Dampf der wasserfreien Schwefelsäure in erkälteten Flaschen, bringt in eine derselben eine $\frac{1}{2}$ Zoll weite, unten verschlossene, mit absolutem Weingeist gefüllte Glasröhre, fast von der Länge der Flasche, und stellt diese verschlossen hin. Hat der Weingeist die verdampfende Schwefelsäure allmälig aufgenommen, wobei sich schon Krystalle in der Röhre zeigen, so bringt man die Röhre in eine zweite, Schwefelsäure haltende Flasche, dann in eine dritte, damit der Weingeist völlig mit Schwefelsäure beladen werde. — Da zugleich Weingeist aus der Röhre verdunstet, so bildet dieser mit der Schwefelsäure in der Flasche ebenfalls Krystalle, welche zur Bereitung der Aethionsäure dienen können. — Um die in der Röhre abgesetzten Krystalle zu reinigen, giefst man das darüber stehende rauchende Vitriolöl ab, bringt die Krystalle, welche durch anhängende Schwefelsäure rauchen, auf einer warmen Platte von gebranntem Thon in das Vacuum über englisches Vitriolöl, welches den Dampf der trocknen Schwefelsäure zu absorbiren hat, während sich Vitriolöl, Weinschwefelsäure, Aethionsäure und Isäthionsäure in die Thonplatte ziehen, daher man diese täglich mit einer frischen erwärmten Platte ersetzt, bis die Krystalle nicht mehr rauchen. Hierauf schmelzt man sie in einem Glasrohr ein. MAGNUS.

Eigenschaften. Farblose strahlige Krystalle, bei ungefähr 80° schmelzend, beim Erkalten wieder krystallisch erstarrend. REGNAULT.

			MAGNUS	
			Nach (1)	Nach (2)
4 C	24	12,77	12,23	12,88
4 H	4	2,12	2,75	2,69
4 SO^3	160	85,11		85,90
$C^4H^4,4SO^3$	188	100,00		101,47

Die Krystalle zerfliefsen an der Luft und lösen sich in Wasser (so wie in Weingeist) unter Wärmeentwicklung zu Aethionsäure, $C^4H^6O^2,4SO^3$. Es treten also 2 HO zum Carbylsulfat; daher lässt sich dieses durch Abdampfen der Lösung nicht wieder erhalten. Neben der Aethionsäure entstehen beim Auflösen in Wasser auch kleine Mengen von Schwefelsäure und Isäthionsäure. Die Schwefelsäure fällt beim Sättigen der Lösung

mit Baryt als schwefelsaurer Baryt nieder; sie zeigt sich auch, wenn man das Carbylsulfat in mit Wasser beladener Luft zerfliefsen lässt, so dass alle Erhitzung vermieden wird; aber ihre Menge ist veränderlich und schwankt zwischen 13 und 22 Proc. Wahrscheinlich sind Schwefelsäure und Isäthionsäure nur als secundäre Zersetzungsproducte zu betrachten, da die Aethionsäure in diese beiden zersetzbar ist. MAGNUS. — REGNAULT fand, dass die Lösung der Verbindung in Wasser ungefähr $^1/_6$ der darin enthaltenen Schwefelsäure als frei darin enthielt, also durch Baryt fällbar war: Er leitet sie davon ab, dass sich die Krystalle nicht völlig von der anhängenden wasserfreien Schwefelsäure befreien liefsen, daher sie auch an der Luft rauchten; das übrige Carbylsulfat zeigt sich nach REGNAULT in Isäthionsäure verwandelt. Aber mit MAGNUS ist anzunehmen, dass beim Auflösen zuerst Aethionsäure, $C^4H^6O^2,4SO^3$, entsteht, welche dann, besonders in der Wärme, in 2 At. freie Schwefelsäure und in Isäthionsäure ($C^4H^6O^2,2SO^3$) zerfällt.

Weinschwefelsäure.

$$C^4H^6O^2,2SO^3 = HO,SO^3 + C^4H^5O,SO^3.$$

DABIT. *Ann. Chim.* 34, 300; auch *Crell Ann.* 1802, 1, 394. — *Ann. Chim.* 43, 101; auch *A. Tr.* 11, 2, 157.
SERTÜRNER. *Gilb.* 60, 53; 64, 67. — *Kastn. Arch.* 7, 436.
A. VOGEL. *Gilb.* 63, 81.
GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* 13, 76; auch *Gilb.* 70, 403.
WITTING. *Repert.* 9, 349. — *Mag. Pharm.* 3, 36; 6, 314.
DULK. *Berl. Jahrb.* 1820, 382.
HERREN. *Pogg.* 7, 193.
HENNEL. *Phil. Transact.* 1826, 240; auch *Ann. Phil.* 27, 291; auch *Schw.* 49, 58; auch *Pogg.* 9, 12. — *Phil. Transact.* 1828, 365; auch *Pogg.* 14, 273; Ausz. *Schw.* 55, 116.
DUMAS u. BOULLAY. *Ann. Chim. Phys.* 36, 300; auch *J. Pharm.* 14, 7; auch *Schw.* 52, 82; auch *Pogg.* 12, 99.
SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 39, 153; auch *Schw.* 55, 147; auch *Pogg.* 15, 20.
LIEBIG u. WÖHLER. *Ann. Pharm.* 1, 37; auch *Pogg.* 22, 486.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 13, 27.
MAGNUS. *Pogg.* 27, 367; auch *Ann. Pharm.* 6, 152.
R. F. MARCHAND. *Pogg.* 28, 454; 32, 345; 41, 595.
BERZELIUS. *Pogg.* 44, 369.
MITSCHERLICH. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 8.

Aetherschwefelsäure, *Schwefelweinsäure*, *Oenothionsäure* SERTÜRNER. *Althionsäure* MAGNUS, *Acide sulfovinique*, *Sulfate acide d'hyhrogène carboné* SERULLAS, *Sulfate acide d'Éther* SERULLAS, *Bisulfate d'Éther* SERULLAS, *Sulfate acide d'Oxyde d'Éthyle.* — DABIT zeigte 1800, dass der Rückstand von der Schwefelätherbereitung eine Säure halte, welche mit Baryt und Kalk leicht lösliche Salze bilde, und welche Er als eine mittlere Oxydationsstufe zwischen schwefliger und Schwefelsäure betrachtete; die schon von Ihm bemerkte Verkohlung dieser Salze in der Hitze jedoch leitete Er nur von beigemengtem Weinöl ab. Diese Angaben geriethen als unwahrscheinlich in Vergessenheit, bis SERTÜRNER 1819 in diesem Aetherrückstande drei besondere mit einander verwandte, aus Weingeist und Schwefelsäure zusammengesetzte Säuren, die *erste*, *zweite* und *dritte Schwefel-Weinsäure* entdeckt zu haben angab, von welchen sich die erste, die Weinschwefelsäure, bewährt hat. Ob die zweite Schwefelweinsäure SERTÜRNER's etwa Aethion- oder Althion-Säure und die dritte etwa Isäthionsäure ist, möchte bei den wenigen bestimmten Angaben, welche Er über diese Säuren mittheilte, schwer zu entscheiden sein.

Bildung. 1. Aus Weingeist und Vitriolöl (IV, 569 bis 572). — 2. Aus Aether und Vitriolöl (IV, 539 bis 540). — 3. Aus Vinegas und

Vitriolöl? (IV, 526). — 1 Maafs Vitriolöl absorbirt in 18 Tagen gegen 85 Maafs Vinegas ohne Bildung von schwefliger oder Kohlen-Säure, aber unter Bildung von Weinschwefelsäure. FARADAY (*Phil. Transact.* 1825, 448; 1826, 140). HENNEL (*Phil. Transact.* 1826, 240; auch *Pogg.* 9, 21 bis 22). — Nach LIEBIG (*Pogg.* 31, 328; ferner *Ann. Pharm.* 14, 150) dagegen nimmt das Vitriolöl aus dem Vinegas fast blofs den etwa beigemengten Weingeist- und Aether-Dampf auf, welche damit allerdings Weinschwefelsäure bilden können; sind diese durch Vitriolöl beseitigt, so absorbirt 1 Maafs frisches Vitriolöl vom gereinigten Vinegase blofs 1,4 M., und selbst bei mehrwöchentlichem Zusammenstehen nicht mehr.

Darstellung. I. Man bereitet zuerst ein weinschwefelsaures Salz und scheidet aus diesem die Säure.

1. *Bereitung des weinschwefelsauren Salzes. a.* Man mischt ungefähr gleiche Theile Vitriolöl und absoluten oder höchstrectificirten Weingeist, erhitzt das Gemisch mehr oder weniger, verdünnt es mit Wasser, sättigt die Schwefelsäure und Weinschwefelsäure durch Baryt, Kalk oder Bleioxyd, die sich auch in kohlensaurem Zustande anwenden lassen, filtrirt die Lösung des weinschwefelsauren Salzes von dem unlöslichen schwefelsauren ab, und dampft behutsam zum Krystallisiren ab. — SERTÜRNER erhitzt das zu gleichen Theilen bereitete Gemisch nur gelinde; A. VOGEL bis zur anfangenden Aetherentwicklung, weil dadurch mehr Weinschwefelsäure erzeugt werde. MARCHAND wendet absoluten Weingeist an, und lässt die Temperatur blofs auf 60 bis 70° steigen. — *b.* Man leitet so lange Aetherdampf in Vitriolöl, als dieses ihn aufnimmt, verdünnt nach einigen Stunden mit Wasser, sättigt mit Baryt u. s. w. LIEBIG.

2. *Ausscheidung der Säure aus dem weinschwefelsauren Baryt, Kalk oder Bleioxyd.* Man fällt die wässrige Lösung eines dieser Salze durch eine genau entsprechende Menge von Schwefelsäure, SERTÜRNER, oder besser das Barytsalz durch Schwefelsäure, das Kalksalz durch Oxalsäure und das Bleisalz durch Hydrothiongas, und verdunstet das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl, A. VOGEL, oder über Chlorcalcium, MARCHAND.

II. Man erwärmt gelinde 1 Th. weinschwefelsaures Weinöl mit 4 Th. Wasser, und trennt die wässrige Weinschwefelsäure von dem sich abscheidenden Weinöl. SERULLAS, LIEBIG.

Eigenschaften. Nach hinreichendem Verdunsten wasserhelle ölige Flüssigkeit von 1,319 spec. Gew. und sehr saurem Geschmack, A. VOGEL; von 1,315 bis 1,317 spec. Gew. bei 16°, MARCHAND; von 1,215, DUFLOS (*Kastn. Arch.* 12, 176).

			MARCHAND bei 1,317 spec. Gew.
4 C	24	19,05	
6 H	6	4,76	
2 O	16	12,70	
2 S	32	25,40	62,19
6 O	48	38,09	
$C^4H^6O^2,2SO^3$	126	100,00	

Nach diesem Versuche von MARCHAND lässt sich die Säure im Vacuum fast ganz entwässern. Nach SERULLAS, BERZELIUS (*Pogg.* 44, 369) und LIEBIG ist die für sich getrocknete Säure = $HO,SO^3 + C^4H^5O,SO^3$, und die hypothetisch trockne = $C^4H^5O,2SO^3$. — Nach MARCHAND (*J. pr. Chem.* 15, 1) sind in der hypothetisch trocknen Weinschwefelsäure die Bestandtheile des

Aethers und der Schwefelsäure zu einem Ganzen verschmolzen, jedoch so, dass sie sich unter gewissen Umständen wieder zu Schwefelsäure und zu Weingeist oder Aether vereinigen können. — GAY-LUSSAC vermuthete wegen der Löslichkeit der weinschwefelsauren Salze, die Säure enthalte Unterschwefelsäure in Verbindung mit einem Zersetzungsproduct des Weingeists, indem sich 1 At. Sauerstoff von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Wasserstoff des Weingeists zu Wasser vereinigt habe. Aber während die Unterschwefelsäure für sich und in ihren Salzen bei vielen Zersetzungen in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt, liefert die Weinschwefelsäure unter denselben Umständen 2 At. Schwefelsäure auf 1 At. Weingeist. — HERREN nahm darin Weingeist mit Unterschwefelsäure an = $C^4H^6O^2,S^2O^5$. — DUMAS u. BOULLAY betrachteten die hypothetisch trockne Weinschwefelsäure als unterschwefelsaures Weinöl = C^4H^3,S^2O^5; allein das Weinöl hat nicht die Zusammensetzung C^4H^3, und es sind in der hypothetisch trocknen Säure 4 C, 5 H, 2 S und 7 O anzunehmen, die Formel von DUMAS u. BOULLAY gibt also 2 H und 2 O zu wenig. — FARADAY sah die hypothetisch trockne Säure als zweifach schwefelsaures Vine an, = $C^4H^4,2SO^3$; hier fehlt es an 1 H und 1 O. — LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 209) vermuthete früher in der Säure Aldehyd mit 2 At. schwefliger Säure, = $C^4H^4O^2,2SO^2$, bei welcher Annahme ebenfalls 1 H und 1 O zu wenig in der Säure sein würden.

Zersetzungen. 1. Die concentrirte Säure zerfällt beim Erhitzen in Vinäther und zurückbleibende wasserhaltende Schwefelsäure, SERTÜRNER, HENNEL; sie entwickelt bei völligem Einkochen schwefligsaures und Vine-Gas und lässt Kohle, SERULLAS. — Nach völliger Concentration im Vacuum über Vitriolöl noch längere Zeit darin verweilend, entwickelt sie schwefligsaures Gas, während Schwefelsäure mit Oeltropfen zurückbleibt, A. VOGEL; sie entwickelt keine schweflige Säure, sondern wahrscheinlich Weingeistdampf, und lässt Schwefelsäure, ohne Oeltropfen, SERULLAS. — 2. In der verdünnten Säure bildet sich bei längerem Aufbewahren Schwefelsäure. A. VOGEL, MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 8). Beim Kochen der verdünnten Säure erfolgt diese Zersetzung in verdampfenden Weingeist und zurückbleibende Schwefelsäure schnell. HENNEL, SERULLAS, H. ROSE (*Pogg.* 48, 463). — 3. Kalte Salpetersäure zersetzt nicht sogleich die Weinschwefelsäure; aber erhitzte entwickelt Salpetergas und lässt Schwefelsäure. A. VOGEL. — 4. Tröpfelt man zu, auf 150° erhitztem, Vitriolöl Weinschwefelsäure von 1,215 spec. Gewicht, so entwickelt es, unter Bräunung und Abscheidung von Weinöltropfen, schwefligsaures Gas. DUFLOS. — 5. Chromsäure, mangansaurer Baryt und Bleihyperoxyd zersetzen die verdünnte Säure unter Ausscheidung von aufschwimmenden Weinöltropfen und Bildung von Schwefelsäure. DUFLOS (*Kastn. Arch.* 12, 177). — 6. Beim Erhitzen der concentrirten Säure mit Eisessig destillirt Essigvinester über, während Schwefelsäure bleibt. MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 10). $C^4H^6O^2,2SO^3 + C^4H^4O^4 = C^8H^8O^4 + 2(HO,SO^3)$.

Verbindungen. Die Weinschwefelsäure mischt sich nach allen Verhältnissen mit *Wasser*.

Weinschwefelsaure Salze, Sulfovinates. Die Weinschwefelsäure hat eine bedeutende Affinität zu den Basen, jedoch eine geringere als die Schwefelsäure. Die Salze des Baryts, Strontians, Kalks und Bleioxyds lassen sich sogleich mit dem Gemisch von Weingeist und Vitriolöl darstellen (IV, 722); andere erhält man durch Sättigung der wässrigen Weinschwefelsäure mit der Basis oder ihrem kohlensauren Salze; oder durch Fällen des wässrigen Barytsalzes

durch ein schwefelsaures, oder des Kalksalzes durch ein oxalsaures, oder eines der beiden durch ein kohlensaures Salz im genau getroffenen Verhältnisse. Die in Weingeist löslichen Salze lassen sich von etwa beigemengtem Gyps durch Mischen ihrer wässrigen Lösung mit Weingeist befreien. — Die weinschwefelsauren Salze halten im möglichst trocknen Zustande 1 At. Metalloxyd, 1 Aether und 2 Schwefelsäure, und lassen sich: $C^4H^5MO^2,2SO^3$ oder $MO,SO^3 + C^4H^5O,SO^3$ schreiben; nach letzterer Ansicht wären sie ein schwefelsaures Doppelsalz, dessen eine Basis Metalloxyd und dessen andere Basis Aethyloxyd wäre. (IV, 192, 12.) — Die Salze sind neutral gegen Pflanzenfarben und schmecken salzig süfs und kühlend.

Alle weinschwefelsaure Salze verlieren das Krystallwasser, welches sie etwa enthalten, bei Mittelwärme im Vacuum über Vitriolöl oder über Chlorcalcium, nur nicht das Kupfer- und Silber-Salz; bei längerem Verweilen darin erleiden nur wenige, wie das Zink- und Kupfer-Salz, eine weitere Zersetzung, wobei Schwefelsäure gebildet wird. R. Marchand. Die meisten verlieren ihr Krystallwasser schon unter 100°, einige jedoch erst bei stärkerer Hitze und unter anfangender Zersetzung. Bis zu dieser erhitzt, liefern sie Weingeist, Aether (diese zwei besonders, wenn noch Wasser zugegen ist), weinschwefelsaures Weinöl, Vinegas, wenig schwefligsaures Gas und kohlensaures Gas, und als Rückstand schwefelsaures Salz mit überschüssiger Schwefelsäure und mit Kohle. — Serullas erhielt beim Erhitzen der Salze schwefligsaures und Vine-Gas, weinschwefelsaures Weinöl, Aether, wenig Weingeist, und als Rückstand Kohle und saures schwefelsaures Salz. — Völlig getrocknetes Kali- oder Baryt-Salz gibt beim Erhitzen Weinöl, ohne allen Aether; aber Krystallwasser-haltendes gibt viel Aether, frei von Weinöl. Aubergier (*J. Pharm.* 22, 263). — Ob sich bei dieser Destillation auch etwas Essigvinester entwickelt, wie es dem Geruch nach Gay-Lussac und mir geschienen hat, bleibe dahingestellt. — Einige Salze, wie das Bleisalz, zersetzen sich schon bei längerem Aufbewahren unter Bildung von Aether und Weinöl. Die wässrige Lösung der weinschwefelsauren Salze, welche sich bei Mittelwärme selbst an der Luft hält, zersetzt sich beim Kochen um so schneller, je concentrirter sie ist, in 1 At. Weingeist, der sich überdestilliren lässt, und in 1 At. Basis und 2 Schwefelsäure, die zurückbleiben. — Der übergegangene Weingeist hat einen eigenthümlichen Geruch und zugleich den nach Weinöl, welche Gerüche sich durch Destilliren über Kali benehmen lassen; kocht man die Lösung ein, ohne das Wasser zu ersetzen, so geht zuletzt schweflige Säure über, welcher ein Geruch nach Aether vorausgeht. Serullas. — Bei der Destillation eines weinschwefelsauren Salzes mit gebranntem Kalk geht in die auf —10° abgekühlte Vorlage, aufser Wasser, Weingeist, Aether und Weinöl, auch eine sehr kleine Menge von *Aetheron* über, durch gebrochene Destillation zu reinigen, eine leichte, wasserhelle, bei ungefähr 30° siedende, dem Sauerkohl ähnlich riechende, mit blasser Flamme brennende, durch Kalium zersetzbare und mit Wasser, Weingeist und Aether mischbare Flüssigkeit. Marchand (*J. pr. Chem.* 15, 8). — Das Kalisalz liefert bei der Destillation mit trocknem Kalk bei einer auf 200° steigenden Hitze Weingeist und zuletzt wenig weinschwefelsaures Weinöl, und keinen Aether. Mitscherlich (*Pogg.* 31, 280). — Das trockne Kalisalz liefert mit gebranntem Kalk, unter Schwärzung des Gemenges, Weingeist, weinschwefelsaures Weinöl und Vinegas, aber mit Kalkhydrat, ohne alle Schwärzung, blofs Weingeist; eben so erhält man bei der Destillation von gebranntem Kalk mit entwässertem weinschwefelsauren Baryt Weingeist und Weinöl, aber mit Kry-

stallwasser-haltigem blofs Weingeist. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 13, 27). — Von einem Aetheron thut weder MITSCHERLICH, noch LIEBIG Erwähnung. — Salpetersäure macht aus dem Salze unter Stickoxydentwicklung Schwefelsäure frei. A. VOGEL. — Bei der Destillation mit Vitriolöl liefern die weinschwefelsauren Salze reinen Vinäther, und wenn mehr Wasser zugegen ist, statt des Aethers reinen Weingeist. So lassen sich aus 100 Th. Kalisalz und 20 Th. Vitriolöl wenigstens 6 Th. Aether erhalten; war das Kalisalz zuvor in gleich viel Wasser gelöst, so lässt es statt des Aethers Weingeist übergehen, der nicht nach Aether riecht. HENNEL. — 100 Th. Kalisalz mit 25 Th. Vitriolöl und 5 Th. Wasser destillirt, liefern völlig reinen Aether, LIEBIG, MARCHAND, und bei mehr Wasser erhält man Weingeist, MARCHAND. — Mit überschüssigem Vitriolöl erwärmt, entwickeln die weinschwefelsauren Salze weder schwefligsaures Gas, noch ein anderes Gas, sondern setzen viel Kohle ab. SERULLAS. — Bei der Destillation der Salze mit Eisessig geht viel reiner Essigvinester über. 5 Th. krystallisirtes Kalisalz liefern mit 1 Th. Eisessig eine grofse Menge von Essigvinester, der weder freie Säure, noch Weingeist hält. LIEBIG. — Bei der Destillation mit Einfach- und Mehrfach-Schwefelkalium oder Schwefelbaryum, so wie mit Hydrothion-Schwefelkalium liefern die weinschwefelsauren Salze Thialöl, Mercaptan, indifferentes Oel (IV, 674) und ähnliche Producte. ZEISE. — Beim Erhitzen an der Luft verbrennen die weinschwefelsauren Salze mit bläulicher Flamme.

Die weinschwefelsauren Salze lösen sich leicht in kaltem Wasser, zum Theil unter starker Kälteerzeugung, und einige von ihnen sind sogar zerfliefslich; in heifsem Wasser lösen sie sich fast nach jedem Verhältnisse, worauf die Lösung beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. — In Weingeist lösen sich nur einige weinschwefelsaure Salze, während andere dadurch aus ihrer wässrigen Lösung gefällt werden; in Aether löst sich nur das Ammoniaksalz.

Weinschwefelsaures Ammoniak. — Durch Fällen des Baryt- oder Blei-Salzes mittelst kohlensauren, oder des Kalksalzes mittelst oxalsauren Ammoniaks, und Verdunstenlassen des Filtrats an der Luft. — Grofse wasserhelle Krystalle von bitter salzigem und kühlenden Geschmacke. MARCHAND. Breite Blätter mit rechtwinkligem Blätterdurchgang, die weder im Vacuum, noch bei 100° Wasser verlieren. REGNAULT (*Ann. Pharm.* 25, 41). — Die Krystalle schmelzen bei 62°, ohne etwas zu verlieren, und, falls sie frei von schwefelsaurem Ammoniak sind, ohne sich zu zersetzen. Erst bei 108° entwickelt das Salz zuerst Weingeist, dann etwas Weinöl und Aether, durch den Geruch wahrnehmbar, dann Schwefelsäure, während eine Spur von leichter Kohle bleibt. MARCHAND. Das Salz ist sehr zerfliefslich, löst sich in Wasser sehr reichlich und unter einer Erkältung um 10 bis 12°; die Lösung wittert beim Abdampfen stark aus. Löst sich ziemlich leicht in Weingeist und Aether. MARCHAND.

Krystallisirt			MARCHAND	Oder:			REGN.
NH^3	17	11,89	11,69	4 C	24	16,78	16,52
HO	9	6,30		9 H	9	6,30	6,49
C^4H^5O	37	25,87		O^2,N	30	20,98	
2 SO^3	80	55,94	55,99	2 SO^3	80	55,94	
$C^4H^5(NH^4)O^2,2SO^3$	143	100,00			143	100,00	

Weinschwefelsaures Kali. — Man fällt das Baryt- oder Kalk-Salz durch kohlensaures Kali, dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab, und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser. — Glänzende, fettig anzufühlende, der krystallisirten Boraxsäure ähnliche Schuppen von süfslichem Geschmack. A. VOGEL. Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung, wobei ein grofser Theil des Salzes auswittert, erhält man grofse wasserhelle Tafeln des 2- u. 1-gliedrigen Systems, von süfslich salzig kühlendem Geschmack, frei von Krystallwasser, im Vacuum über Vitriolöl nichts am Gewicht verlierend. MARCHAND. Auch nach LIEBIG verliert das Salz im Vacuum nichts und bleibt durchsichtig.

	Krystallisirt		HENNEL	Oder:			MARCHAND
KO	47,2	28,74	28,80	KO,SO^3	87,2	53,11	52,62
2 SO^3	80	48,72	48,00	SO^3	40	24,36	24,59
4 C	24	14,62	13,98	4 C	24	14,62	14,43
4 H	4	2,44	2,34	5 H	5	3,04	3,11
HO	9	5,48	7,00	O	8	4,87	5,25
$C^4H^5KO^2,2SO^3$	164,2	100,00	100,12		164,2	100,00	100,00

Das Salz liefert bei der trocknen Destillation kein Wasser, sondern, unter Schmelzen und Aufblähen, dicke weifse Nebel, die sich zu, stark nach schwefliger Säure riechendem, weinschwefelsauren Weinöl verdichten, während saures schwefelsaures Kali bleibt. HENNEL, SERULLAS. Die Zersetzung des Salzes beginnt bei 100°, und es liefert, ohne alle Schmelzung, weinschwefelsaures Weinöl, mit schwefliger Säure gemischt, Vinegas und andere brennbare Gase nebst Schwefelsäure, während schwefelsaures Kali mit Kohle bleibt. MARCHAND. — Das Salz schmilzt an der Luft bei gelinder Hitze, verbrennt im glühenden Tiegel mit Flamme, und lässt ein Gemenge von Kohle und schwefelsaurem Kali. A. VOGEL. — Nach dem Mengen mit Kalihydrat liefert es bei der trocknen Destillation viel Weingeist, wozu das Wasser des Hydrats beiträgt, und gibt einen Rückstand, der blofs schwefelsaures und kein schwefligsaures Kali hält. Auch beim Erhitzen mit trocknen Alkalien liefert das Salz Weingeist, aber dann immer mit Weinöl und Vinegas. MARCHAND. Die wässrige Lösung des Salzes wird beim Kochen mit überschüssigem Kali nicht zersetzt. MITSCHERLICH. Wegen der Destillation des Kalisalzes mit Blutlaugensalz und mit Schwefelcyankalium s. GREGORY (*Ann. Pharm.* 22, 272).

1 Th. Salz löst sich in 0,8 Th. Wasser von 17° und zerfliefst an feuchter Luft; es löst sich in wässrigem Ammoniak unter starker Kälteerzeugung, und schiefst daraus beim freiwilligen Verdunsten wieder in reiner Gestalt an. MARCHAND. Es löst sich leicht in Weingeist, HENNEL; nicht in absolutem Weingeist und Aether, MARCHAND.

Weinschwefelsaures Kali-Ammoniak? — Die wässrige Lösung von 6 Th. Ammoniaksalz und 7 Th. Kalisalz gibt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, welche mit Kali Ammoniak entwickeln und beim Glühen 36,8 Proc. einfach-schwefelsaures Kali lassen, also 2 At. Kalisalz auf 1 At. Ammoniaksalz zu enthalten scheinen. MARCHAND. — [Wohl nur ein Gemenge.]

Weinschwefelsaures Natron. — Durch Fällen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Natron, VOGEL, oder des Kalksalzes mit kohlensaurem Natron, MARCHAND. — Das Filtrat lässt beim Verdunsten an der Sonne eine undurchsichtige, körnige, blumenkohlähnliche Masse;

aber nach dem Abdampfen in der Wärme liefert es beim Erkalten wasserhelle, sehr glänzende, dünne und breite 6seitige Tafeln, welche an der Luft verwittern, und sich im Feuer wie das Kalisalz verhalten. A. VOGEL. — Wegen des starken Auswitterns der Lösung beim Abdampfen lassen sich nur undeutliche Krystalle erhalten. Diese verlieren im Vacuum über Vitriolöl ihre 2 At. (10,75 Proc.) Krystallwasser, eben so an der Luft und vorzüglich in einem trocknen Luftstrome zwischen 70 und 80°; über 80° schmelzen sie zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erhitzen nicht über 100° unter fortwährendem Aufbrausen ihr Wasser fast völlig verliert, bis entwässertes Salz bleibt, welches dann zwischen 100 und 108° sich ohne nochmalige Schmelzung zu zersetzen beginnt, und sich dabei dem Kalisalze ähnlich verhält. MARCHAND.

Das trockne Salz löst sich in 0,61 Th. Wasser von 17° und erzeugt bei der Lösung Kälte; an feuchter Luft zerfliefst es schneller als das Kalisalz. Aus seiner Lösung in kochendem Weingeist schiefst es beim Erkalten in Verbindung mit Krystall-Weingeist an. Dieselbe Verbindung fällt beim Vermischen der kalt gesättigten weingeistigen Lösung mit Aether als Krystallpulver nieder, welches aber beim Waschen mit Aether an diesen den Krystallweingeist abtritt. MARCHAND.

Entwässert			MARCHAND	Krystallisirt			MARCH.
NaO,SO^3	71,2	48,04	47,83	$C^4H^5NaO^2,2SO^3$	148,2	89,17	89,25
SO^3	40	26,99		2 Aq	18	10,83	10,75
C^4H^5O	37	24,97					
$C^4H^5NaO^2,2SO^3$	148,2	100,00		+ 2 Aq	166,2	100,00	

Weinschwefelsaures Lithon. — Durch Fällen des Barytsalzes mittelst schwefelsauren Lithons. Das Filtrat gibt im Vacuum über Vitriolöl grofse wasserhelle Krystalle, welche im Vacuum über Vitriolöl 12 Proc. (2 At.) Krystallwasser verlieren, und dann beim Glühen dieselben Producte geben, wie das Kalisalz. Sie zerfliefsen an der Luft, ihre concentrirte wässrige Lösung zersetzt sich beim heifsen Abdampfen, aber ihre verdünnte lässt sich ohne Zersetzung kochen. Auch in Weingeist, nicht in Aether löslich. MARCHAND.

Entwässert			MARCHAND	Krystallisirt			MARCH.
LO,SO^3	54,4	41,40	41,50	$C^4H^5LO^2,2SO^3$	131,4	87,95	88
SO^3	40	30,44		2 Aq	18	12,05	12
C^4H^5O	37	28,16					
$C^4H^5LO^2,2SO^3$	131,4	100,00		+ 2 Aq	149,4	100,00	100

Weinschwefelsaurer Baryt. — **Darstellung** (IV, 722). — Wasserhelle glänzende längliche Tafeln, A. VOGEL; rhombische Säulen, mit 4, auf die Seitenflächen gesetzten Flächen zugespitzt, GAY-LUSSAC; quadratische Tafeln, LIEBIG u. WÖHLER; Tafeln des 2- u. 2-gliedrigen Systems, MARCHAND. Luftbeständig, von brennendem Geschmack. DULK. — Die Krystalle halten 8,21 Proc. (2 At.) Wasser, welches sie ohne alle weitere Zersetzung im Vacuum über Vitriolöl, so wie bei 50 bis 55° in einem trocknen Luftstrome völlig verlieren, während kochender Weingeist ihnen nur 1 At. entzieht. MARCHAND. Versucht man die Krystalle nur etwas über 20° an der Luft zu trocknen, so werden sie weifs, und lösen sich nicht mehr ganz in Wasser; zwischen 25 und 30° getrocknet und zerrieben, geben sie ein luftbeständiges

Pulver; aber bei 40 bis 45° getrocknet, lassen sie sich nicht mehr zerreiben, sondern zerfliefsen an der Luft schnell zu einer sauren Flüssigkeit, die viel schwefelsauren Baryt absetzt. LIEBIG u. WÖHLER. — Aus den Krystallen lässt sich 1 At. Wasser gröfstentheils ohne Zersetzung austreiben; erwärmt man sie in einem Luftstrom auf 50°, bis der entwickelte Dampf nach Weingeist zu schmecken anfängt, so verlieren sie 3,68 Proc., und der Rückstand lässt beim Lösen in Wasser nur wenig schwefelsauren Baryt; hat man auf diese Weise blofs 3 Proc. Wasser ausgetrieben, so löst sich der Rückstand völlig in Wasser. MAGNUS — DUFLOS gibt den Verlust der Krystalle im Vacuum über Vitriolöl auf 13,1 Proc. an.

	Entwässert.		MARCHAND.
BaO,SO^3	116,6	60,23	59,96
SO^3	40	20,66	
4 C	24	12,40	
5 H	5	2,58	
O	8	4,13	
$C^4H^5BaO^2, 2SO^3$	193,6	100,00	

	Krystallisirt.		GAY-LUSSAC.	DUMAS u. BOULLAY.	LIEBIG u. WÖHLER.	LIEBIG.	MARCH.
BaO,SO^3	116,6	55,11	54,93	53,65	54,99		55,10
SO^3	40	18,90		18,44	19,72		
4 C	24	11,34		10,83	12,37	11,51	
7 H	7	3,31		3,60	3,06	3,17	
3 O	24	11,34			9,86		
+ 2 Aq	211,6	100,00			100,00		

100 Th. krystallisirtes Salz, mit kohlensaurem und chlorsaurem Kali gemengt und verpufft, in Wasser vertheilt, mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbaryum versetzt, liefern 111,47 Th. (nach LIEBIG u. WÖHLER 112,32 Th.) schwefelsauren Baryt, also fast die doppelte Menge von der, welche beim Glühen des Salzes für sich zurückbleibt. GAY-LUSSAC.

Die Krystalle, in einer verschlossenen trocknen Flasche aufbewahrt, werden nach einem Jahre graulich, teigig und Lackmus röthend, und entwickeln Aethergeruch. SERULLAS (*J. Chim. med.* 6, 684). Im Vacuum bei 160° erleiden die Krystalle einen Verlust von 19,31 bis 20,00 Proc.; doch werden sie dabei teigig durch Bildung von Weinöl. DUMAS u. BOULLAY. Schon von 100 bis 110° an bilden sich Weingeist, Weinöl, brennbare Gase u. s. w. MARCHAND. Bei der trockenen Destillation gibt das Salz: brenzlich ätherische Flüssigkeit, schweres Oel und kohligen Rückstand, VOGEL; Wasser, ein wie Vinegas verbrennendes Gas, ein nach Essigvinester riechendes Oel, schweflige Säure und sehr wenig kohlensauren und schwefelsauren Baryt. GAY-LUSSAC. — Die mit geglühtem kohlensauren Kali zusammengeriebenen Krystalle liefern beim Erhitzen ohne alle Schwärzung einen Weingeist von schwachem Geruch nach Aether. LIEBIG u. WÖHLER. Im offenen glühenden Tiegel schwärzt sich das Salz, verbrennt mit lebhafter blauer Flamme, und lässt schwefelsauren Baryt. GAY-LUSSAC. — Die wässrige Lösung wird beim Erhitzen zersetzt. GAY-LUSSAC. Leitet man Chlorgas durch dieselbe, so bleibt sie klar, und setzt erst beim Abdampfen Krystallkörner von schwefelsaurem Baryt ab. Leitet man das Chlorgas über die erwärmten Krystalle, so entsteht zugleich viel von einem Chlorkohlenstoff, welcher sich in Oeltropfen abscheidet, durchdringend riechend und stark die Augen angreifend. LIEBIG u. WÖHLER.

Das krystallisirte Salz löst sich in 0,92 Th. Wasser von 17°; es löst sich in [wässrigem?] Weingeist, MAGNUS; nicht in kaltem absoluten, während kochender einem Theil des Salzes 1 At. Krystallwasser entzieht und einen andern geringen Theil löst, welcher beim Erkalten als Alkoholat anschiefst. MARCHAND.

Weinschwefelsaurer Strontian. — Schiefst bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung in wasserfreien grofsen Krystallen an. Diese lassen beim Glühen schwefelsauren Strontian, mit Schwefelstrontium gemengt. Ihre wässrige Lösung wird, auch bei grofser Verdünnung, beim Kochen in verdampfenden Weingeist und niederfallenden schwefelsauren Strontian zersetzt. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Aether.

	Krystallisirt		MARCHAND.
SrO,SO^3	92	54,44	54,1
SO^3	40	23,66	
C^4H^5O	37	21,90	
$C^4H^5SrO^2,2SO^3$	169	100,00	

Weinschwefelsaurer Kalk. — Darstellung (IV, 722). Ist die Lösung mit einem Stück Kreide, damit sie neutral bleibe, bei gelinder Wärme bis zum Syrup abgedampft, so filtrirt man sie nochmals vom entstandenen Gyps ab, und stellt sie in die Kälte. SERTÜRNER, VOGEL, HEEREN. — Längliche 4seitige Tafeln mit zugeschärften Ecken, VOGEL; dünne rectanguläre Tafeln, HEEREN; wasserhelle, perlglänzende dünne 4 und 8seitige Tafeln, nach der Tafelfläche spaltbar, MARCHAND. Von süfslichem Geschmacke; luftbeständig, bei minder regelmäfsiger Krystallisation an der Luft feucht werdend, VOGEL; sehr luftbeständig, MARCHAND. — Die Krystalle werden im Vacuum über Vitriolöl durch Wasserverlust undurchsichtig, A. VOGEL; dabei verlieren sie 11,0 Proc. (2 At.) Wasser, MARCHAND; 11,2 Proc. LIEBIG; ebenso bei 80° an der Luft, ohne Schmelzung. MARCHAND.

Im Vacuum mit Vitriolöl getrocknet.			HEEREN.	SERULLAS.	LIEBIG.
CaO,SO^3	68	46,89	47,24	45,05	47,32
SO^3	40	27,59	27,63	28,40	
4 C	24	16,55	14,59	16,21	
5 H	5	3,45	3,58	3,49	
O	8	5,52	6,96		
$C^4H^5CaO^2,2SO^3$	145	100,00	100,00		

	Krystallisirt		LIEBIG.	MARCHAND.
CaO,SO^3	68	41,72	42,18	41,98
SO^3	40	24,54	24,61	
4 C	24	14,72	14,71	
7 H	7	4,30	4,28	
3 O	24	14,72	14,22	
$C^4H^5CaO^2,2SO^3+2Aq$	163	100,00	100,00	

100 Th. im Vacuum getrocknetes Salz, wiederholt mit Wasser destillirt, liefern ein Destillat, worin 28,33 Th. absoluter Weingeist. SERULLAS. (Nach der Rechnung (145 : 46 = 100 : x) müsste man 31,72 absol. Weingeist erhalten.

Bei langsamem Erhitzen in der Retorte liefern die Krystalle unter Aufblähen und Schwärzung einen brenzlichen Aether, ein farbloses, in Wasser niedersinkendes Oel, dem Weinöl ähnlich riechend, zuletzt schweflige Säure, und lassen ein Gemenge von schwefelsau-

rem Kalk und Kohle. A. VOGEL. Das trockne Salz hält 100° ohne Zersetzung aus, und liefert bei 110° reinen Aether, dem sich später Weinöl und andere Producte beimengen; bei vorsichtiger Steigerung der Hitze bleibt ein kohlenfreier Rückstand; bei rascher erhält man besonders viel Weinöl. MARCHAND. — SERTÜRNER gibt an, bei der trockenen Destillation ein angenehm nach Aether riechendes Gas, schweflige Säure, Vitriolöl und 3 besondere flüchtige, der Bernsteinsäure ähnliche Säuren erhalten zu haben. — Im offenen Tiegel verbrennt das Salz mit lebhafter blauer Flamme und lässt schwefelsauren Kalk. VOGEL. Die wässrige Lösung wird beim Erhitzen sauer. SERTÜRNER. — 1 Th. Salz löst sich in 1 Th. Wasser von 8°, in 0,8 Th. von 17°, in 0,63 Th. von 30°, und in jeder Menge kochenden Wassers. Weingeist entzieht den Krystallen zuerst Wasser, und löst dann das Salz, jedoch schwieriger, als Wasser; Aether löst es nicht, sondern fällt es aus seiner weingeistigen Lösung. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Kalknatron? — Das wässrige Gemisch der beiden einfachen Salze zu ungefähr gleichen Theilen liefert seidenglänzende Nadeln. MARCHAND.

Weinschwefelsaure Bittererde. — Man fällt das Barytsalz durch schwefelsaure Bittererde. Quadratische Tafeln und Säulen, 4 At. Wasser haltend. Hiervon entweicht an der Luft noch nichts bei 60 bis 70°, aber bei 80° die Hälfte; auch im Vacuum über Vitriolöl verdunsten in 2 Tagen 9,98 Proc. (2 At.), und erst bei 90° an der Luft oder in 6 bis 8 Wochen im Vacuum entweicht die andere Hälfte vollständig, ohne weitere Zersetzung. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether; die wässrige Lösung ist mehr, als die anderer weinschwefelsaurer Salze zur Zersetzung geneigt. MARCHAND.

Entwässert.			MARCHAND.	Krystallisirt.			MARCHAND.
MgO,SO^3	60	43,80	44,11	MgO,SO^3	60	34,68	35,05
SO^3	40	29,20		C^4H^5O,SO^3	77	44,51	
C^4H^5O	37	27,00		4 Aq.	36	20,81	
$C^4H^5MgO^2,2SO^3$	137	100,00		+4 Aq.	173	100,00	

Weinschwefelsaure Alaunerde. — Die wässrige Lösung erleidet schon beim Verdunsten in gelinder Wärme und selbst bei kaltem Verdunsten im Vacuum eine Zersetzung, und liefert in letzterem Falle einen gummiartigen Rückstand, welcher an der Luft zerfliefst und sich auch in Weingeist löst. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Uranoxydul. — Man fällt das Barytsalz durch schwefelsaures Uranoxydul; das Filtrat wittert beim Verdunsten gröfstentheils als eine blumenkohlartige Masse aus, und gibt nur schwierig Krystalle, welche Wasser halten. Das Salz wird beim Kochen seiner wässrigen Lösung leicht zersetzt; es zerfliefst an der Luft, und löst sich in Weingeist, nicht in Aether. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Uranoxyd. — Die Lösung des Oxydhydrats in der wässrigen Säure trocknet beim Verdunsten zu einer gelben Salzrinde ein. Dieselbe zersetzt sich schon bei 60 bis 70°, nachdem sie Wasser abgegeben hat; gegen Wasser, Weingeist und Aether verhält sie sich wie das Oxydulsalz. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Manganoxydul. — Sehr luftbeständige, morgenrothe Tafeln, 19,6 Proc. (4 At.) Wasser haltend, die bei 20

bis 22° im Vacuum über Vitriolöl erst in 10 Wochen vollständig entweichen. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, welcher die weingeistige Lösung fällt. MARCHAND.

Entwässert.				Krystallisirt.			MARCHAND.
MnO	36	23,53		MnO	36	19,05	19,00
$2\ SO^3$	80	52,29		$C^4H^5O, 2\ SO^3$	117	61,90	
C^4H^5O	37	24,18	4	Aq	36	19,05	19,60
$C^4H^5MnO^2, 2\ SO^3$	153	100,00	+ 4	Aq	189	100,00	

Weinschwefelsaures Zinkoxyd. — Lässt sich durch Lösen des Zinks in der wässrigen Säure erhalten, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt. — Grofse wasserhelle Tafeln des 2- und 1gliedrigen Systems, welche im Vacuum über Vitriolöl, sowie bei 50 bis 60° an der Luft alles Wasser, 11,03 Proc. (2 At.) betragend, verlieren. Bei längerem Verweilen im Vacuum zwischen 15 und 20° verwandelt sich das Salz unter Entwicklung von Aether in ein feuchtes Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäure. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, der es aus der weingeistigen Lösung fällt. MARCHAND.

Entwässert.				Krystallisirt			MARCHAND.
ZnO	40	25,48		ZnO	40	22,86	22,48
$2\ SO^3$	80	50,95		$C^4H^5O, 2\ SO^3$	117	66,86	
C^4H^5O	37	23,57	2	Aq	18	10,28	11,03
$C^4H^5ZnO^2, 2\ SO^3$	157	100,00	+ 2	Aq	175	100,00	

Weinschwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. — Man fällt das verdünnte Zinksalz durch Ammoniak, kocht bis zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, und filtrirt. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Kadmiumoxyd. — Lange wasserhelle Säulen, die im Vacuum über Vitriolöl 2 At. Wasser verlieren, ohne sich bei längerem Verweilen darin beträchtlich zu zersetzen. Leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Bleioxyd. — a. *Halb.* — 1. Man sättigt das mit Wasser verdünnte Gemisch von Vitriolöl und Weingeist völlig mit Bleioxyd. A. VOGEL. — 2. Man sättigt die wässrige Weinschwefelsäure oder das einfach-weinschwefelsaure Bleioxyd durch Digestion mit Bleioxydhydrat. MARCHAND. — Durch längeres Digeriren mit überschüssigem Hydrat lässt sich die Flüssigkeit sogar alkalisch machen. DUMAS u. BOULLAY. — Das neutrale Filtrat liefert bei gelindem Verdunsten eine weifse Masse. VOGEL. Es trocknet im Vacuum zu einer festen amorphen Masse aus; bei warmem Abdampfen bräunt es sich leicht, lässt sich aber durch Kochen mit Thierkohle wieder entfärben. Bei der trocknen Destillation liefert die Masse ein farbloses, im Wasser niedersinkendes Oel, eine nach Aether riechende brennbare Flüssigkeit, schweflige Säure, zuletzt auch Schwefelsäure, und lässt mit Kohle gemengtes schwefelsaures Bleioxyd. VOGEL. Sie liefert bei behutsamem Erhitzen fast blofs Weingeist und weinschwefelsaures Weinöl, zu dessen Darstellung sie sich eignet. MARCHAND. Die wässrige Lösung wird nur bei starkem Kochen unter Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd zersetzt; Kohlensäure fällt aus ihr kohlensaures Bleioxyd. VOGEL. Die Lösung hält sich in verschlossenen Gefäfsen

Jahre lang unverändert, bedeckt sich aber an der Luft mit einer Rinde von kohlensaurem Bleioxyd, bis das Salz in einfach-saures übergegangen ist. MARCHAND. — Das trockne Salz wird an der Luft feucht und löst sich in 0,5 Th. Wasser, VOGEL; in 0,54 Th. Wasser von 17°, MARCHAND. Es löst sich leicht in Weingeist, VOGEL, nicht in Aether. MARCHAND.

			MARCHAND.
2 PbO	224	65,69	64,67
2 SO^3	80	23,46	
C^4H^5O	37	10,85	
$PbO+C^4H^5PbO^2, 2SO^3$	341	100,00	

b. *Einfach.* — Man sättigt die reine Weinschwefelsäure oder das mit Wasser verdünnte Gemisch von Vitriolöl und Weingeist mit kohlensaurem Bleioxyd, und lässt das saure Filtrat freiwillig verdunsten. — Grofse wasserhelle Tafeln des 2- und 2gliedrigen Systems. Sie verlieren im Vacuum über Vitriolöl 7,95 Proc. (2 At.) Wasser; ebenso beim Erwärmen an der Luft, wobei jedoch eine weitere Zersetzung stattfindet; bei steigender Erhitzung entwickeln die Krystalle bei 80° Wasser, dann Aether, viel weinschwefelsaures Weinöl, viel schweflige Säure und zuletzt etwas Schwefelsäure. Schon bei Mittelwärme in gut verschlossenen Gefäfsen zersetzen sie sich bei längerem Aufbewahren, so dass sie in einem halben Jahre in Aether, der sich beim Oeffnen durch seinen Geruch zu erkennen gibt, in wenig Weinöl und in schwefelsaures Bleioxyd und Schwefelsäure zerfallen; daher riechen die Krystalle fortwährend angenehm. Beim Zusammenbringen des Salzes mit frisch gefälltem Schwefelblei bildet sich eine mercaptanähnliche Verbindung. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, der es aus der weingeistigen Lösung fällt. MARCHAND.

Im Vacuum getrocknet.			MARCHAND.
PbO	112	48,91	48,34
2 SO^3	80	34,93	
C^4H^5O	37	16,16	
$C^4H^5PbO^2, 2SO^3$	229	100,00	

Krystallisirt.			MARCH.
PbO	112	45,34	45,13
$C^4H^5O, 2SO^3$	117	47,37	
2 Aq	18	7,29	7,95
+ 2 Aq	247	100,00	

c. *Zweifach?* — Sättigt man den mit Wasser verdünnten Aetherrückstand mit überschüssigem kohlensauren Bleioxyd, so bleibt die Flüssigkeit selbst beim Kochen sauer, und liefert, filtrirt, abgedampft und erkältet, weifse, seidenglänzende, durchsichtige Nadeln, welche Lackmus röthen. — DUMAS u. BOULLAY. [Da MARCHAND bei Darstellung des einfach-sauren Salzes ganz dasselbe Verfahren anwandte, nur dass Er sich nicht des Aetherrückstandes bediente, so fragt sich, ob der Aetherrückstand nicht eine von der Weinschwefelsäure verschiedene Säure hielt, welche das Salz von DUMAS und BOULLAY lieferte.]

	Krystallisirt.		DUMAS u. BOULLAY.
PbO	112	31,55	31,49
4 SO^3	160	45,07	45,71
8 C	48	13,52	13,80
11 H	11	3,10	3,04
3 O	24	6,76	5,96
$C^4H^5PbO^2, 2SO^3+C^4H^6O^2, 2SO^3$?	355	100,00	100,00

Nach DUMAS u. BOULLAY = $PbO, 2C^4H^3, 2S^2O^5 + 5$ Aq.

Weinschwefelsaures Bleioxyd-Ammoniak. — Man übersättigt das wässrige einfach-weinschwefelsaure Bleioxyd mit Ammoniak, dampft das Filtrat vorsichtig ab, wobei Ammoniak verdunstet und Bleioxyd niederfällt, zieht den Rückstand mit Wasser aus, und verdunstet das Filtrat. Dieses liefert Schuppen, dem zweifach-margarinsauren Kali ähnlich, Bleioxyd und Ammoniak haltend. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Eisenoxydul. — Die wässrige Säure löst das Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung zu einer farblosen süfslichen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen gelbe, an der Luft verwitternde, leicht in Wasser und Weingeist lösliche 4seitige Säulen liefert. A. VOGEL. Die Säulen sind grünlich, halten Wasser, zersetzen sich leicht an der Luft, und lösen sich nicht in Aether. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Eisenoxyd. — Man löst das Oxydhydrat in der wässrigen Säure, oder fällt das Barytsalz durch schwefelsaures Eisenoxyd. Aus der Lösung krystallisirt das Salz schwierig in gelben Tafeln, welche Krystallwasser halten, an der Luft unter Zersetzung zerfliefsen, und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen, nicht in Aether, welcher die weingeistige Lösung fällt. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Kobaltoxydul. — Grofse dunkelrothe luftbeständige Krystalle. Sie verlieren im Vacuum über Vitriolöl einen Theil ihres Krystallwassers, bei 94° an der Luft alles, 9,5 Proc. (2 At.) betragend. Sie halten 20 Proc. Kobaltoxydul. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, welcher die weingeistige Lösung fällt. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Nickeloxydul. — Grüne körnige Krystalle. 2 At. Krystallwasser haltend; sie verhalten sich im Vacuum beim Erwärmen, und gegen Wasser, Weingeist und Aether wie das Kobaltsalz. MARCHAND.

Weinschwefelsaures Kupferoxyd. — Man löst das kohlensaure Kupferoxyd in der wässrigen Säure, VOGEL; oder man fällt das Barytsalz durch Kupfervitriol, DUMAS u. BOULLAY, MARCHAND. — Blaue 4seitige Tafeln mit zugeschärften Ecken, VOGEL; blaue 8seitige Tafeln des 2- und 2gliedrigen Systems. MARCHAND. Gerade rechtwinklige Säulen, REGNAULT. Indem DUMAS u. BOULLAY die Lösung bis zum Syrup abdampften und die nach dem Erkalten körnig erstarrte Masse auspressten, erhielten sie das Salz in grünlichen Krystallkörnern. — Wiewohl die Krystalle 4 At. Wasser halten, so zeigen sie doch im Vacuum über Vitriolöl erst in 6 bis 8 Wochen einen geringen Gewichtsverlust, wobei zugleich Weinöl und Schwefelsäure gebildet werden; auch bei 100° an der Luft verlieren sie nichts, und bei etwas stärkerer Hitze erleiden sie sogleich eine vollständige Zersetzung. MARCHAND. Sie verbrennen im offenen glühenden Tiegel mit Flamme und lassen schwefelsaures Kupferoxyd. VOGEL. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, VOGEL, MARCHAND, nicht in Aether, welcher die weingeistige Lösung fällt. MARCHAND.

	Krystallisirt.		Dum. u. Boull.	March.	Magnus.
CuO	40	20,73	21,40	19,88	20,65
2 SO^3	80	41,45	43,22		
4 C	24	12,43	12,42	12,78	
9 H	9	4,66	4,45	4,70	
5 O	40	20,73			
$C^4H^5CuO^2,2SO^3+4Aq.$	193	100,00			

Nach Dumas u. Boullay, welche ein durch zu starkes Abdampfen verändertes Salz untersucht zu haben scheinen, ist es = CuO,C^4H^3,S^2O^5+5 Aq.

Weinschwefelsaures Quecksilberoxyd. — Die Lösung des Oxyds in der wässrigen Säure liefert beim Verdunsten unter einer lufthaltenden Glocke über Vitriolöl eine gelbliche Krystallmasse, die sich schon bei Mittelwärme sehr leicht zersetzt, die an der Luft rasch zerfliefst und auch in Weingeist löslich ist. Marchand.

Weinschwefelsaures Silberoxyd. — Durch Digestion der wässrigen Säure mit reinem oder kohlensaurem Silberoxyd bis zur Sättigung und Abdampfen. — Kleine glänzende Krystallschuppen, welche 45,42 Proc. Silberoxyd und also 2 Proc. Krystallwasser halten, dieses jedoch selbst in 2 Tagen im Vacuum nicht verlieren, sondern erst bei einer Hitze, bei welcher weitere Zersetzung eintritt. In Wasser und Weingeist löslich. Marchand.

Isäthionsäure. $C^4H^6O^2, 2SO^3$.

Magnus. *Pogg.* 27, 378; auch *Ann. Pharm.* 6, 162.
Liebig. *Ann. Pharm.* 13, 32; 25, 39.
Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 65, 98; auch *Ann. Pharm.* 25, 32.
Woskresensky. *Ann. Pharm.* 25, 113.
Berzelius. *Pogg.* 44, 372; auch *Ann. Pharm.* 28, 5.

Acide iséthionique. — Von Magnus 1833 entdeckt.

Bildung. Beim Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit Vinegas, Aether oder Weingeist entsteht Carbylsulfat; dieses löst sich in Wasser als Aethionsäure, und diese zerfällt in der Hitze, sie sei durch das rasche Mischen mit Wasser oder durch Erhitzen von aufsen hervorgebracht, in Schwefelsäure und Aethionsäure. Magnus. Auch Vitriolöl erzeugt bei stärkerem Einwirken auf Weingeist Isäthionsäure, und diese findet sich daher im Rückstande von der Aetherbereitung. Magnus. Auch liefert das Vitriolöl mit Aether, neben Weinschwefelsäure, Isäthionsäure. Hennel.

Darstellung. 1. Man zersetzt wässrigen äthionsauren Baryt durch Schwefelsäure, kocht die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, sättigt sie mit Baryt, filtrirt und dampft zum Krystallisiren des isäthionsauren Baryts ab. Magnus. — 2. Man sättigt mit Eis umgebenen Aether mit dem Dampfe wasserfreier Schwefelsäure, wobei die Bildung von etwas schwefliger Säure nicht zu vermeiden ist, verdünnt das syrupartige Gemisch mit seinem gleichen Maafse Aether, dann mit dem 4fachen Maafs Wassers, wobei sich eine Lösung des erzeugten Weinöls im unverändert gebliebenen Theile des Aethers erhebt; man erhält die davon getrennte saure wässrige Flüssigkeit 3 Stunden lang im Kochen, unter Ersetzung des Wassers, bis nach der Verflüchtigung von Aether und schwefliger Säure auch der Wein-

geistgeruch völlig verschwunden ist, sättigt die bräunliche Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, dampft das Filtrat zur Krystallhaut ein, lässt erkalten, wobei sich krystallische, in Weingeist völlig unlösliche Flocken absetzen, trennt hiervon durch Verdünnen mit gleichviel Weingeist und Filtriren die Flüssigkeit, dampft diese bis zum dünnen Syrup ab, und stellt zum Krystallisiren hin. Durch Lösen der so erhaltenen Krystalle in Wasser, behutsames Fällen mit Schwefelsäure, Filtriren und Abdampfen erhält man die wässrige Säure. LIEBIG.

Die möglichst concentrirte Säure ist ein Syrup von sehr saurem Geschmack. Bei weiterem Abdampfen wird er zersetzt, aber die verdünnte Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen. LIEBIG.

Die *isäthionsauren* Salze, *Isäthionates*, sind leicht krystallisirbar. Sie halten eine Hitze von 200° ohne Zersetzung aus. Nach BERZELIUS entwickelt ihre wässrige Lösung beim Kochen mit Kali keinen Aether oder Weingeist und erzeugt kein schwefelsaures Kali. — Im trocknen Zustande sind sie mit den weinschwefelsauren Salzen isomer, und haben die rohe Formel: $C^4H^5MS^2O^8$. LIEBIG vermuthet, dass die Isäthionsäure den Schwefel in Gestalt von Unterschwefelsäure enthalte, welche sich beim Einwirken der Schwefelsäure auf Aether erzeuge: $C^4H^5O+2\,SO^3=C^4H^4O,S^2O^5+HO$. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht die Bildung von schwefligsaurem Kali beim Schmelzen des Kalisalzes mit Kalihydrat, da sich, wie sowohl LIEBIG als BERZELIUS fanden, schwefelsaures Kali durch Schmelzen mit Kalihydrat und irgend einer organischen Materie nicht zu schwefligsaurem Kali reduciren lässt. Da jedoch nach dieser Ansicht ein trocknes isäthionsaures Salz $= MO,C^4H^4O,S^2O^5 = C^4H^4MS^2O^7$ sein müsste, man es aber nie trockener erhalten hat, als $MO,C^4H^4O,S^2O^5+HO=C^4H^5MS^2O^8$, so wäre man zu der unwahrscheinlichen Annahme genöthigt, dass die isäthionsauren Salze 1 At. Wasser noch über 200° zurückhalten können. Daher schlägt BERZELIUS vor, die Isäthionsäure als eine Verbindung von einem Aethyl-Bioxyd mit Unterschwefelsäure zu betrachten, $= C^4H^5O^2,S^2O^5$; ihre Salze wären dann $= MO,C^4H^5O^2,S^2O^5=C^4H^5MS^2O^8$. Uebrigens ist weder LIEBIG's noch BERZELIUS's Annahme mit der Kerntheorie vereinbar, da beide eine unpaare Verbindung (C^4H^4O oder $C^4H^5O^2$) voraussetzen.

Isäthionsaures Ammoniak. — Oktaeder, welche im Vacuum oder bei 120° durchsichtig bleiben und nichts verlieren. REGNAULT.

	Krystallisirt.		REGNAULT.
4 C	24	16,78	16,95
N	14	9,80	
9 H	9	6,29	6,40
2 O	16	11,19	
2 SO^3	80	55,94	
$NH^4O,C^4H^5O,2\,SO^3$	143	100,00	

Isäthionsaures Kali. — Durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kali oder durch Fällen des Barytsalzes durch kohlensaures oder schwefelsaures Kali. Rhombische Säulen und glänzende Blättchen, dem chlorsauren Kali ähnlich, welche selbst bei 300° weder etwas verlieren, noch sich zersetzen. LIEBIG, REGNAULT. Schmilzt zwischen 300 und 350° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer porcellanartigen fasrigen Masse von unverändertem Gewicht erstarrt. LIEBIG. — Erst bei 400° gibt das Salz Wasser ab, wird aber dabei zersetzt. BERZELIUS. — Das Salz entwickelt beim Erhitzen mit Kalihydrat unter starkem Aufblähen

Wasserstoffgas und gibt eine Masse, worin sich neben 52,75 Proc. (1 At.) schwefelsaurem Kali auch etwas schwefligsaures vorfindet; also hält es den Schwefel in Gestalt von Unterschwefelsäure, S^2O^5, die dann in schwefelsaures und in schwefligsaures Kali übergeht, denn auch das unterschwefelsaure Kali wird beim Erhitzen mit Kalihydrat zu schwefelsaurem und schwefligsaurem. LIEBIG. — 100 Th. Salz mit überschüssigem Kalihydrat blofs bis zum Aufblähen und Zusammensintern erhitzt, liefern 27,97 Proc. (etwas über 1 At.) Schwefelsäure in Gestalt von schwefelsaurem Kali; aber bei stärkerem Erhitzen bis zur Schwärzung und Schmelzung liefert es 46,25 Th. (fast 2 At.) in demselben Zustande. MAGNUS (*Pogg.* 47, 516). — Das Salz löst sich in Weingeist, besonders in heifsem, welcher beim Erkalten viele Krystalle absetzt. LIEBIG.

	Krystallisirt		LIEBIG.	REGNAULT.
KO	47,2	28,75	28,49	28,20
2 SO^3	80	48,72		49,63
4 C	24	14,62	14,80	14,50
5 H	5	3,04	3,05	3,06
O	8	4,87		4,81
$C^4H^5KO^2, 2\,SO^3$	164,2	100,00		100,00

Isäthionsaurer Baryt. — Darstellung (IV, 734). — Das Salz krystallisirt leicht, besonders aus der weingeistigen Lösung. MAGNUS. Kleine durchscheinende Blätter. REGNAULT. Die Krystalle erleiden bei 200° keine Zersetzung und keinen Verlust. MAGNUS. Sie schmelzen bei ungefähr 320° ohne Gewichtsverlust. LIEBIG. Bei stärkerem Erhitzen (erst über 300°, REGNAULT) bläht sich das Salz zum 100fachen auf, schwärzt sich, und entwickelt eine Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringenden Geruch, der dem des Xanthogenöls ähnlich ist. MAGNUS. Schweflige Säure wird dabei nicht entwickelt; durch einige Tropfen Vitriolöl wird das Aufblähen verhindert. LIEBIG. Mit Salpeter oder chlorsaurem Kali gemengt, verpufft es beim Erhitzen heftig, selbst wenn es mit viel chlorsaurem Kali gemengt ist. Es wird selbst durch rauchende Salpetersäure nur langsam zersetzt, und liefert dabei 60,46 Proc. schwefelsauren Baryt. Es löst sich leicht in Wasser und schwierig in Weingeist, doch leichter, als der äthionsaure Baryt. MAGNUS.

	Krystallisirt.		MAGNUS.	LIEBIG.	REGN.	WOSKRESENSKY.
BaO	76,6	39,57	39,68	39,57	39,57	39,26
2 SO^3	80	41,32	41,56		40,60	41,12
4 C	24	12,40	12,13		12,37	12,47
5 H	5	2,58	2,62		2,62	2,61
O	8	4,13	4,01		4,84	4,54
$C^4H^5BaO^2, 2\,SO^3$	193,6	100,00	100,00		100,00	100,00

Isäthionsaures Kupferoxyd. — Aus dem Barytsalz und Kupfervitriol. Das grüne Filtrat, abgedampft und an einen warmen Ort gestellt, liefert meergrüne, durchsichtige, luftbeständige, regelmäfsige Oktaeder. LIEBIG. Sehr blass grüne, unregelmäfsige Oktaeder. REGNAULT. Die Krystalle werden bei 100 bis 130° weifs, unter Verlust von 10,5 Proc. (2 At.) Wasser, LIEBIG; sie verlieren bei 140° 10,76 Proc., REGNAULT.

	Entwässert		Liebig	Regnault
$CuO,2SO^3$	120	76,43		
4 C	24	15,28	15,30	15,54
5 H	5	3,19	3,26	3,17
O	8	5,10		
$C^4H^5CuO^2,2SO^3$	157	100,00		

Althionsäure. $C^4H^6O^2,2SO^3$.

Regnault (1837). *Ann. Chim. Phys.* 65, 98; auch *Ann. Pharm.* 25, 43.

Bildet sich beim Erhitzen von Weingeist mit überschüssigem Vitriolöl, bis sich bei 160 bis 180° Vinegas zu entwickeln anfängt. Bei gleichen Theilen von Vitriolöl und Weingeist entsteht blofs Weinschwefelsäure, und auch in den Rückständen von der Aetherbereitung im Grofsen findet sich blofs diese. Regnault. — Magnus (*Pogg.* 47, 523) gelang es nicht, die Althionsäure in den Rückständen von der Bereitung des Vinegases aufzufinden, sondern blofs Aethionsäure, Isäthionsäure und bisweilen auch Weinschwefelsäure.

Darstellung. Man verdünnt den von der Bereitung des Vinegases aus 6 Th. Vitriolöl und 1 Th. Weingeist bleibenden Rückstand mit Wasser, sättigt die Säure mit Kalkmilch, dampft das Filtrat ab, fällt daraus den Kalk durch Oxalsäure, sättigt das Filtrat durch Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt durch einen Strom von kohlensaurem Gas, und dampft das Filtrat zuerst in der Wärme, zuletzt im Vacuum ab, worauf die Krystallisation bei eintretender Syrupdicke erfolgt. Die so erhaltenen Krystalle des althionsauren Baryts werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus diesen lassen sich sowohl die (nicht weiter untersuchte) Säure, als ihre übrigen Salze darstellen. Regnault.

Althionsaures Ammoniak. — Kleine zerfliefsliche, höchst leicht in Wasser lösliche Blättchen.

Im Vacuum getrocknet			Regnault
4 C	24	16,78	17,75
9 H	9	6,30	6,32
N	14	9,79	
2 O	16	11,19	
2 SO^3	80	55,94	
$C^4H^5(NH^4)O^2,2SO^3$	143	100,00	

Althionsaurer Baryt. — *Darstellung* s. o. — Luftbeständige Kugeln, aus feinen Nadeln zusammengesetzt, welche im Vacuum 8,59 Proc. (2 At.) Wasser verlieren. Die wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich bei fortgesetztem Kochen unter Absatz von schwefelsaurem Baryt und Freiwerden von Säure. Sättigt man diese durch Baryt und filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab, so erhält man beim Verdunsten ein sehr leicht lösliches Salz, wohl isäthionsauren Baryt; diese Isäthionsäure wurde wahrscheinlich nicht erst beim Kochen gebildet, sondern präexistirte im angewendeten Barytsalze. Der althionsaure Baryt löst sich viel leichter in Wasser und krystallisirt viel schwieriger, als der weinschwefelsaure Baryt; auch löst er sich in Weingeist, besonders heifsem, und zwar leichter, als der isäthionsaure Baryt.

	Entwässert		Regnault
BaO	76,6	39,57	39,35
2 SO^3	80	41,32	41,18
4 C	24	12,40	12,78
5 H	5	2,58	2,87
O	8	4,13	3,82
$C^4H^5BaO^2,2SO^3$	193,6	100,00	100,00

Althionsaurer Kalk. — Die wässrige Lösung, bei gelindester Wärme abgedampft, gesteht völlig zu einer Masse, ohne zu krystallisiren.

Althionsaures Kupferoxyd. — Blassgrüne, sehr dünne rhombische Blätter, deren spitzer Winkel 60° beträgt. Regnault.

Aethionsäure. $C^4H^6O^2,4SO^3 = 2(HO,SO^3) + C^4H^4,2SO^3$.

Magnus. *Pogg.* 27, 378; auch *Ann. Pharm.* 6, 162. — *Pogg.* 47, 514.

Aetherschwefelsäure, Acide éthionique. — Von Magnus 1833 entdeckt.

Bildung. Beim Lösen von Carbylsulfat in kaltem Wasser; daher auch beim Verdünnen von absolutem Weingeist oder Aether, der sich mit dem Dampfe der wasserfreien Schwefelsäure beladen hat, mit kaltem Wasser. Magnus.

Darstellung. Man löst entweder das reine Carbylsulfat kalt in Wasser; — oder man löst den aus Carbylsulfat und viel trockner Schwefelsäure bestehenden Inhalt der Flaschen, in welchen das Carbylsulfat bereitet wurde (IV, 720), in absolutem Weingeist, und mischt dann mit Wasser; — oder man leitet den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure zu mit Eis umgebenem absoluten Weingeist, weil sich im Fall eintretender Erhitzung schweflige Säure mit dem Geruch nach Weinöl entwickeln würde, und mischt das gelbliche Oel mit Wasser, was, wenn genug überschüssiger Weingeist vorhanden ist, ohne Wärmeentwicklung erfolgt; — oder man leitet den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure in Aether, wodurch eine ähnliche gelbliche Flüssigkeit entsteht, bei deren Mischen mit Wasser sich der etwa überschüssige Aether ausscheidet, nebst, immer zugleich gebildetem, weinschwefelsauren Weinöl, was bei den 3 übrigen Verfahrungsweisen nicht entsteht.

Indem man eines dieser 4 wässrigen Gemische, welche Aethionsäure mit etwas Schwefelsäure und Isäthionsäure halten, mit kohlensaurem Baryt kalt oder bei mäfsiger Wärme sättigt, und vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, und das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl oder an der Luft weit unter 100° so weit verdunstet, dass sich das Salz abzuscheiden beginnt, und hierauf mit so viel absolutem Weingeist versetzt, dass das Gemisch 0,90 spec. Gew. zeigt, so wird der äthionsaure Baryt gefällt, während der isäthionsaure gelöst bleibt. Bei zu viel Weingeist würde auch dieser niederfallen. Man wäscht den lockeren Niederschlag des äthionsauren Baryts mit 65procentigem Weingeist, löst ihn wiederholt in Wasser, und fällt ihn durch absoluten Weingeist, um ihn von allem isäthionsauren Baryt zu befreien, trocknet ihn im Vacuum, löst ihn, da ihm noch

etwas Weingeist oder ein Zersetzungsproduct desselben anhängt, in lauem Wasser, und verdunstet diese Lösung bei sehr schwacher Wärme, wobei allerdings einige Zersetzung eintreten kann. Magnus.

Aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes lässt sich durch, im richtigen Verhältnisse zugefügte, Schwefelsäure und Filtriren die *wässrige Aethionsäure* erhalten, aber diese lässt sich selbst im kalten Vacuum über Vitriolöl nicht ohne Zersetzung concentriren und zerfällt, auch in sehr verdünntem Zustande, bei 100° schnell, in Schwefelsäure und Isäthionsäure. $C^4H^6O^2,4SO^3 = C^4H^6O^2,2SO^3 + 2SO^3$. Magnus.

Die *äthionsauren Salze*, *Éthionates*, krystallisiren nicht oder schwierig. Sie lösen sich in Wasser, und mehrere werden daraus durch Weingeist gefällt. Sie entwickeln beim Erhitzen brenzliche Producte und Schwefelsäure, und lassen mit Kohle gemengtes schwefelsaures Salz. Magnus. — Im völlig trocknen Zustande scheinen sie zu sein: $2(MO,SO^3) + C^4H^4,2SO^3 = C^4H^4M^2O^2,4SO^3$; hiernach wären 2 At. H des Weingeists durch Metall vertretbar.

Aethionsaures Ammoniak. — Krystallisirt leicht und vollständig. Magnus.

Aethionsaures Kali. — Durch Fällen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. — Krystallisirt sehr leicht. Die Krystalle verlieren nichts im Vacuum über Vitriolöl, oder bei gelindem Erhitzen. Bei stärkerem blähen sie sich stark auf, noch heftiger beim Befeuchten mit Schwefelsäure, dagegen weniger beim Befeuchten mit Salpetersäure. Bei hinreichendem Erhitzen des Salzes mit überschüssigem Kalihydrat geht fast aller darin enthaltene Schwefel in schwefelsaures Kali über. Erhitzt man nur so weit, dass die Masse nach dem Aufblähen zusammensintert, so zeigen sich in 1 At. Salz etwas über 2 At. schwefelsaures Kali gebildet; aber beim Erhitzen bis zur Schwärzung und Schmelzung werden fast 4 At. schwefelsaures Kali erzeugt; doch zeigt sich in der Masse auch ein wenig Schwefelkalium. So liefern 100 Th. Kalisalz bei schwachem Erhitzen 32,35 und bei starkem 53,79 Th. Schwefelsäure in Gestalt von schwefelsaurem Kali. Magnus.

	Krystallisirt		Magnus
$2(KO,SO^3)$	174,4	59,85	59,70
$2\ SO^3$	80	27,45	
4 C	24	8,24	8,45
5 H	5	1,72	1,73
O	8	2,74	
$C^4H^4K^2O^2,4SO^3+Aq$	291,4	100,00	

Aethionsaures Natron. — Eben so bereitet. Schöne Krystalle, welche im Vacuum über Vitriolöl oder beim Erhitzen auf 150° an der Luft nichts verlieren, aber bei 150° zu schmelzen anfangen, und sich dann bei stärkerem Erhitzen unter Aufblähen, Schwärzung und zuletzt unter Sublimation von Schwefel zersetzen. Magnus.

	Krystallisirt		MAGNUS
$2(NaO,SO^3)$	142,4	53,05	52,07
2 SO^3	80	29,81	
4 C	24	8,94	9,17
6 H	6	2,24	2,22
2 O	16	5,96	
$C^4H^4Na^2O^2,4SO^3+2Aq$	268,4	100,00	

Aethionsaurer Baryt. — Darstellung (IV, 738). Das lufttrockne Salz verliert im Vacuum nichts. Es fängt bei 100° an sich zu zersetzen, entwickelt Schwefelsäure und eigenthümlich riechende brenzliche Substanz, und schwärzt sich durch Kohle, welche beim Glühen einen Theil des bleibenden schwefelsauren Baryts in Schwefelbaryum verwandelt. Das Salz löst sich in 10 Th. Wasser von 20°; seine verdünnte Lösung hält die Siedhitze ohne Zersetzung aus, seine concentrirte zersetzt sich schon beim Abdampfen unter 100°. Es löst sich sehr schwierig in Weingeist, und wird aus seiner wässrigen Lösung durch absoluten Weingeist gefällt. MAGNUS. — Das kalt im trocknen Luftstrome getrocknete Salz verliert im Vacuum über Vitriolöl 4,24 Proc. Wasser. MARCHAND (*Pogg.* 32, 466). [Dieses wäre etwas über 1 At., und das völlig trockne Salz wäre hiernach = $C^4H^4Ba^2O^2,4SO^3$.]

	Lufttrocken		MAGNUS
$2(BaO,SO^3)$	233,2	66,59	66,48
2 SO^3	80	22,85	22,85
4 C	24	6,85	6,97
5 H	5	1,43	1,42
O	8	2,28	2,28
$C^4H^4Ba^2O^2,4SO^3+Aq$	350,2	100,00	100,00

Der *äthionsaure Kalk* und das *äthionsaure Bleioxyd* krystallisiren nicht, und verhalten sich dem Barytsalz ähnlich. MAGNUS.

Das *äthionsaure Kupferoxyd* krystallisirt schwierig. MAGNUS.

Methionsäure.

LIEBIG (1835). *Ann. Pharm.* 13, 35. — *Chim. organ.* 1, 372.

Man sättigt, wie bei der Bereitung des isäthionsauren Baryts (IV, 734), Aether mit dem Dampfe der wasserfreien Schwefelsäure, aber ohne abzukühlen, mischt die erhaltene syrupartige Flüssigkeit mit ihrem gleichen Maafse Aether, hierauf mit ihrem 4fachen Maafse Wasser, wobei sich eine Lösung von weinschwefelsaurem Weinöl im Aether nach oben ausscheidet, kocht die untere saure Flüssigkeit, bis aller Weingeistgeruch verschwunden ist, sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, dampft das Filtrat ab, bis es Nadeln von methionsaurem Baryt abzusetzen beginnt, und fällt daraus dieses Salz durch ein gleiches Maafs Weingeist als eine weifse weiche Masse, welche mit Weingeist gewaschen und in kochendem Wasser gelöst wird, worauf das Salz beim Erkalten in Schuppen anschiefst.

Aus dem Barytsalze wird durch Schwefelsäure die *wässrige Methionsäure* als eine sehr saure Flüssigkeit erhalten, die sich ohne Zersetzung kochen und abdampfen lässt.

Das *Barytsalz* krystallisirt aus der heifsen wässrigen Lösung in wasserhellen glänzenden Schuppen, dem chlorsauren Kali ähnlich,

kein Krystallwasser haltend. Es verliert bei 100° nichts, entwickelt bei stärkerem Erhitzen unter vorübergehender Schwärzung, aber ohne alles Aufschwellen, Wasser, schweflige Säure und Schwefel, und lässt schwefelsauren Baryt. Die durch Schmelzen des Salzes mit Kalihydrat erhaltene Masse hält keine schweflige Säure. — Das Salz löst sich in 40 Th. kaltem, in weniger heifsem Wasser, nicht in Weingeist. Nach dem Benetzen mit Vitriolöl geglüht, lässt das Salz 66,9 Proc. schwefelsauren Baryt; mit Salpeter und kohlensaurem Kali geglüht, dann mit Wasser, Salpetersäure und Chlorbaryum versetzt, liefert es die doppelte Menge. LIEBIG.

Diese Säure wäre also isomer mit der Aethionsäure, von der sie sich durch ihre Haltbarkeit beim Kochen und durch die Krystallisirbarkeit des Barytsalzes unterscheidet.

Sulfätherinschwefelsäure.

LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 46, 84; 47, 157.

Bildet sich neben Schwefelsäure bei der Zersetzung der beiden Arten von Schwefelvine, $C^4H^4S^4$ und $C^4H^4S^{10}$ durch Salpetersäure. Lässt man auf eines derselben verdünnte Salpetersäure vollständig einwirken, dampft im Wasserbade ab, verdünnt den Rückstand 3 bis 4 mal mit Wasser und dampft immer wieder ab, um alle Salpetersäure zu verjagen, sättigt dann den in Wasser gelösten Rückstand mit kohlensaurem Baryt, filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab, verdampft zur Trockne, löst wieder in Wasser und lässt freiwillig verdunsten, so krystallisirt sulfätherinschwefelsaurer Baryt. Fällt man aus dessen wässriger Lösung behutsam den Baryt durch Schwefelsäure, und dampft das Filtrat ab, so erhält man die Säure in weifsen, stark sauer schmeckenden Krystallen.

Die wässrige Lösung dieser Säure wird durch Kochen nicht zersetzt.

Alle ihre Salze scheinen löslich zu sein. LÖWIG u. W.

Das *Barytsalz* erscheint in weifsen Krystallen. Diese verlieren, bis zu 140° erhitzt, kein Wasser; bei stärkerer Hitze liefern sie Wasser, dann brenzliche Producte, welche schweflige Säure und Schwefel enthalten, und lassen schwefelsauren Baryt mit Kohle. Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man schwefelsauren Baryt mit schwefelsaurem Kali.

Krystallisirt				LÖWIG u. WEIDMANN
2	BaO	153,2	40,83	40,84
4	C	24	6,40	7,29
6	H	6	1,60	1,74
5	S	80	21,32	20,86
14	O	112	29,85	29,27
		375,2	100,00	100,00

LÖWIG (*Org. Verb.* 2, 538) nimmt im Barytsalze in Folge einer unrichtigen Berechnung blofs 3 At. H an, und nennt demgemäfs jetzt die Säure *Sulfparaacetylschwefelsäure.* — Aber auch die aus vorstehender Tabelle sich ergebende Formel ist unwahrscheinlich.

Essig-Schwefelsäure. $C^4H^4O^4,2SO^3$.

MELSENS (1842). *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 392; auch *Ann. Pharm.* 44, 97. — *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 370; auch *Ann. Pharm.* 52, 275; auch *J. pr. Chem.* 32, 71.

Schwefelessigsäure, Acide sulfacetique.

Bildet sich beim Einwirken der wasserfreien Schwefelsäure auf Eisessig in gelinder Wärme. Zwar entsteht auch beim Vermischen von Eisessig mit überschüssigem rauchenden Vitriolöl, welches unter Wärmeent-

wicklung vor sich geht, Essigschwefelsäure, jedoch nur wenig. Dieses Gemisch entwickelt beim Erhitzen fast reines kohlensaures Gas, und hält, bis zur anfangenden Bräunung erhitzt, verschiedene gepaarte Schwefelsäuren, deren Barytsalze jedoch schwierig zu scheiden sind.

Darstellung. Man leitet den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure in einen Kolben, der Eisessig hält, erhitzt das Gemisch bis zu einem gewissen Puncte, sättigt es nach dem Verdünnen mit Wasser durch kohlensauren Baryt oder Bleioxyd, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab.

Aus dem Bleisalze oder Silbersalze lässt sich die Säure abscheiden, indem man eines derselben in Wasser löst, und durch Hydrothion zersetzt, und das Filtrat im Vacuum zum Syrup verdunstet, aus welchem Nadeln, oder bei sehr langsamem Verdunsten in der Winterkälte wasserhelle gerade Säulen anschiefsen. Dieselben schmelzen ungefähr bei 62° und gestehen beim Erkalten zu einer seidenglänzenden Masse. Sie röthen stark Lackmus und schmecken stark sauer, der Tartersäure ähnlich, nur noch saurer. — Bei längerem Verweilen im Vacuum über wasserfreier Phosphorsäure werden die Krystalle undurchsichtig, und sind nun = $C^4H^4O^4,2SO^3 + 2Aq$; die Krystalle sind = $C^4H^4O^4,2SO^3 + 3Aq$; und die im Vacuum möglichst concentrirte Lösung ist = $C^4H^4O^4,2SO^3 + 4Aq$. MELSENS schreibt jedoch die Formeln anders; z. B. die der entwässerten Krystalle = $C^4(H^2SO^2)O^3,SO^3,2HO + 2Aq$. BERZELIUS halbirt das Atomgewicht der Säure, und betrachtet sie im hypothetisch trocknen Zustande als Formyloxyd-Schwefelsäure = C^2HO,SO^3, also für sich = HO,C^2HO,SO^3.

Die Krystalle, längere Zeit bei 100° erhalten, krystallisiren beim Erkalten nicht mehr, oder nur unvollständig; bei 160° bräunen sie sich mit dem Geruch nach Karamel; bei 200° zersetzen sie sich vollständig, unter Entwicklung einer sauren Flüssigkeit. Beim Verbrennen lassen sie wenig, leicht vollends zu verbrennende Kohle. Erhitzt man die verdünnte Säure in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Stunden auf 160°, so erhält sie zwar den Geruch nach Karamel, aber nicht das Vermögen, das Chlorbaryum zu fällen. — Die Säure lässt sich durch Kali nicht in Essigsäure und Schwefelsäure zersetzen.

Verbindungen. Die Krystalle zerfliefsen höchst rasch an der Luft.

Die *essigschwefelsauren Salze, Sulfacetates*, haben im möglichst getrockneten Zustande die Formel: $C^4H^2M^2O^4,2SO^3$. Nach MELSENS: $2MO,C^4(H^2SO^2)O^3,SO^3$, nach BERZELIUS: MO,C^2HO,SO^3. Sie verlieren beim Erhitzen zuerst das etwa vorhandene Krystallwasser, ohne zu schmelzen, entwickeln dann Kohlensäure und schweflige Säure, und lassen nach der Verbrennung der Kohle an der Luft gewöhnlich schwefelsaures Metalloxyd. Auch durch kochendes Vitriolöl werden sie unter Entwicklung von schwefliger und Kohlen-Säure zerstört. Sie scheinen alle in Wasser löslich zu sein.

Essigschwefelsaures Kali. — Schiefst aus der heifsen wässrigen Lösung in kleinen Krystallen an, welche $C^4H^2K^2O^4,2SO^3 + 2Aq$ sind.

Essigschwefelsaurer Baryt. — Krystallrinde, aus kleinen undurchsichtigen Blättchen bestehend, welche bei 250 bis 260° ihr Krystallwasser verlieren, und sich erst bei stärkerem Erhitzen unter

Aufblähen und Rücklassung von schwefelsaurem Baryt zersetzen. Er löst sich langsam in Wasser, besonders langsam nach dem Entwässern; daher schlägt bei concentrirten Lösungen die freie Säure aus andern Barytsalzen Nadeln nieder; Salzsäure haltendes Wasser löst ihn reichlicher.

Bei 250° getrockn.			MELSENS	Krystallisirt			MELSENS
2 BaO	153,2	55,67	55,65	2 BaO	153,2	50,69	50,67
4 C	24	8,72	8,42	4 C	24	7,94	8,07
2 H	2	0,72	0,79	5 H	5	1,66	1,61
2 S	32	11,63	12,29	2 S	32	10,59	10,48
8 O	64	23,26	22,85	11 O	88	29,12	29,17
$C^4H^2Ba^2O^4,2SO^3$	275,2	100,00	100,00	+ 3Aq	302,2	100,00	100,00

Die Krystalle verlieren bei 250° 8,58 Proc. Wasser. Andere Krystalle halten 1 At. Wasser weniger = $C^4H^2Ba^2O^4,2SO^3 + 2Aq$.

Essigschwefelsaures Bleioxyd. — Kleine durchsichtige, luftbeständige Nadeln, bald büschelförmig, bald zu undurchsichtigen Warzen vereinigt. Zersetzt sich bei 200 bis 210°.

	Krystallisirt		MELSENS
2 PbO	224	61,53	61,26
4 C	24	6,60	6,57
4 H	4	1,10	1,27
2 S	32	8,79	
10 O	80	21,98	
$C^4H^2Pb^2O^4,2SO^3+2Aq$	364	100,00	

Essigschwefelsaures Silberoxyd. — Man fällt das wässrige Barytsalz durch Schwefelsäure, digerirt das Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, befreit das Filtrat durch Hydrothion vom Blei, sättigt das aufgekochte Filtrat mit Silberoxyd, dampft ab, und erkältet zum Krystallisiren. Wendet man hierbei zu viel Silberoxyd an, so wird die Lösung alkalisch, und liefert Krystalle, die mit einem schwarzen Pulver verunreinigt sind. — Durchsichtige lange platte Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft. Sie schwärzen sich langsam im Tageslichte. Sie werden im Vacuum über Vitriolöl oder bei 100° im Luftstrome undurchsichtig, unter Verlust von 5 Proc. (2 At.) Wasser. Bei weiterem Erhitzen erfolgt Schmelzung und Aufblähen, mit dem Geruch nach Essigsäure und schwefliger Säure, und es bleibt metallisches Silber. — Das entwässerte Salz ist $C^4H^2Ag^2O^4,2SO^3$; das krystallisirte hält noch 2 Aq. MELSENS.

Schlägt man aus dem in absolutem Weingeist gelösten Silbersalze durch trocknes salzsaures Gas das Silber als Chlorsilber nieder, und lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl und Kalk (wegen der Salzsäure) verdunsten, so bleibt in Gestalt eines Syrups eine neue Säure, *Acide sulfacetovinique.* Dieselbe löst sich wieder in Wasser, röthet Lackmus, braust schon in der Kälte mit kohlensauren Salzen auf, und fällt nicht die Baryt- und Silber-Salze. Sättigt man sie bei gelinder Wärme mit Silberoxyd, verdunstet die Lösung im Vacuum, und beseitigt die anfangs anschiefsenden Krystalle des essigschwefelsauren Silberoxyds, so gesteht die übrige Flüssigkeit nach starker Concentration zu einer aus Warzen bestehenden, fett anzufühlenden, an der Luft langsam zerfliefsenden Masse, welche man durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit. Dieses neue Silbersalz krystallisirt aus der kochenden Lösung in absolutem Weingeist in perlglänzenden Blättchen. Es schwärzt sich langsam im Tageslichte. Es schmilzt bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, und gesteht beim Erkalten zu einer perlglänzenden Masse. Aber bei längerem Erhitzen auf 100° zersetzt sich das Salz ein wenig unter theilweisem Erstarren (aber ohne merkliche Schwärzung), indem die relative

Menge von C und H ab- und die von Ag zu-nimmt. Ueber 100° entwickelt das Salz unter Kochen und Aufblähen brennbare Gase, mit rufsender Flamme verbrennend, und lässt Silber. MELSENS.

Nach der Vermuthung von MELSENS ist diese Säure $C^4(H^2SO^2)O^3,C^4H^5O,HO$ [$=C^4H^5O,C^4H^3O^3,SO^3$]; es lässt sich aber dann nicht einsehen, wohin das zweite Atom Schwefelsäure der Essig-Schwefelsäure gekommen ist. Nach der Weise ihrer Bildung sollte man in dieser Säure eine gepaarte Verbindung des Essigvinesters mit Schwefelsäure vermuthen: $C^4H^2Ag^2O^4,2SO^3+C^4H^6O^2+2HCl=C^8H^6O^4,2SO^3+2HO+2AgCl$.

Schwefelkohlenstoffvinester. $C^5H^5OS^2=C^4H^5O,CS^2$.

ZEISE (1845). *Ann. Pharm.* 55, 304; auch *J. pr. Chem.* 36, 352.

Schwefelkohlenstoffäther, Ether sulfocarbonique, Ether xanthique.

Entsteht beim Einwirken von Iod auf xanthonsaures Kali. — $C^4H^5KO^2,2CS^2+J=C^4H^5O,CS^2+KJ+2S+C+O$. Der Schwefel fällt nieder; das 1 At. C und O tritt vielleicht mit 1 At. J. zu einer dem Phosgen ähnlichen Verbindung zusammen. ZEISE. Zuerst bilden $C^4H^5KO^2,2CS^2+J$: $KJ+C^4H^5O^2,2CS^2$; aber diese Verbindung zersetzt sich bei der Destillation unter Erzeugung von Schwefelkohlenstoffäther. DESAINS). (IV, 746).

Darstellung. Man fügt zu xanthonsaurem Kali, mit absolutem Weingeist zu einem Brei angemacht, feingepulvertes Iod in kleinen Antheilen unter beständigem Umrühren, bis die über dem erzeugten Iodkalium und ausgeschiedenen Schwefel stehende hellgelbe Flüssigkeit sich durch einen Ueberschuss von Iod zu bräunen anfängt, worauf man noch genau soviel xanthonsaures Kali unter Umrühren zufügt, dass kein Iod mehr überschüssig ist. Dieser Ueberschuss von Iod lässt sich daran erkennen, dass eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser ein braunes Oel abscheidet, und das Gemisch Stärkmehl bläut, während bei aufgehobenem Ueberschuss das sich durch Wasser abscheidende Oel hellgelb ist, und keine Bläuung des Stärkmehles stattfindet. Nach richtig getroffenem Verhältnisse stellt man das Gemenge in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden hin, wobei sich noch mehr Iodkalium und Schwefel niedersetzt, sammelt den Satz auf dem Filter, wäscht ihn mit Weingeist und destillirt alles Filtrat bis auf $^1/_4$ Rückstand.

Destillirt man von dem hierbei erhaltenen Destillat wieder bis auf $^1/_6$ ab, so gibt der Rückstand mit Wasser eine Milch, aus der sich Schwefelkohlenstoffäther abscheidet, und die $^5/_6$ Destillat, setzen beim Mischen mit Wasser, ebenfalls unter milchiger Trübung, ein weifses Pulver ab, und ein blassgelbes Oel, vom Schwefelkohlenstoffäther verschieden riechend, sehr leicht zu entzünden, mit blassblauer Flamme verbrennend, und einen braunen, theerartigen Rückstand lassend, welcher Stärkmehl bläut. In diesem Oele findet sich vielleicht das 1 At. C und O der obigen Gleichung.

Der von der Destillation auf $^1/_4$ bleibende Rückstand setzt beim Erkalten noch Schwefel und ein wenig Iodkalium ab. Man giefst die klare Flüssigkeit ab, bringt den Bodensatz aufs Filter und wäscht ihn mit wenig Weingeist, destillirt sämmtliche Flüssigkeit bei steigender Hitze, wechselt bei 150° die Vorlage und destillirt fast bis zur Trockene. Es bleibt hierbei ziemlich viel schwarze firnissartige Masse, die wohl kein wesentliches Product ist; sie bläut Stärkekleister bei Zusatz von Salpetersäure; sie liefert beim Erhitzen Schwefel und eine kohlige Masse; sie löst sich in Wasser gröfstentheils zu einer braunschwarzen, schwach alkalischen Flüssigkeit. — Das über 150° erhaltene Destillat, welches ein hellgelbes Oel von steigendem Siedpuncte darstellt, wird

durch Schütteln mit der 4- bis 5fachen Wassermenge vom Weingeist befreit, und von der oberen wässrigen Schicht durch den Scheidetrichter getrennt. Hatte man bereits unter 150° die Vorlage gewechselt, so ist dem Oel so viel Weingeist beigemischt, dass es mit dem Wasser eine Milch bildet, aus der sich nur das wenigste Oel absetzt. — Man schüttelt das Oel mit 4 bis 5 Th. frischem Wasser, scheidet es von diesem wieder sorgfältig, stellt es 24 Stunden mit grobgepulvertem Chlorcalcium hin, filtrirt es und unterwirft es einer nochmaligen Destillation bis zur Trockene, wobei es einen stetigen Siedpunct von 220° zeigt, und unter Rücklassung einiger bräunlichen Flecken als reiner Schwefelkohlenstoffäther übergeht. Zeise.

Eigenschaften. Klares, hellgelbes Oel von 1,0703 spec. Gew. bei 18°. Erstarrt noch nicht bei —20°; siedet bei 212° [oben heifst es 220°]; riecht ziemlich stark, etwas unangenehm; schmeckt süfslich; neutral gegen Pflanzenfarben. Zeise.

			Zeise.
5 C	30	40,00	39,61
5 H	5	6,67	6,63
2 S	32	42,67	43,03
O	8	10,66	10,73
C^4H^5O,CS^2	75	100,00	100,00

Zersetzungen. Der Schwefelkohlenstoffäther entflammt sich an der Luft nur bei starkem Erhitzen, und verbrennt unter Bildung schwefliger Säure. — Mit concentrirter Salpetersäure mengt er sich anfangs ruhig, worauf in einigen Augenblicken heftige Einwirkung erfolgt. — Löst man ihn in absolutem Weingeist, welcher Kalihydrat gelöst enthält, so erstarrt das Gemisch, im Verschlossenen hingestellt, in 6 bis 8 Stunden durch Bildung eines Krystallpulvers, welches reines kohlensaures Kali ist, und erhält den Geruch nach Mercaptan, welches sich durch Destillation der vom Krystallpulver abfiltrirten Flüssigkeit, mit Weingeist gemischt, erhalten lässt. $C^5H^5S^2O + HO,KO = C^4H^6S^2 + KO,CO^2$. Steht jedoch obiges Gemisch von Schwefelkohlenstoffvinester und weingeistigem Kali längere Zeit zusammen, oder wird es erwärmt, so treten weitere Zersetzungen ein, in deren Folge xanthonsaures Kali und Schwefelkalium gebildet werden. — Kalium und Natrium wirken in der Kälte nicht ein, und entwickeln beim Erwärmen wenig Gas.

Verbindungen. Der Schwefelkohlenstoffäther löst sich gar nicht in Wasser.

Er nimmt *Iod* zu einem braunen klaren Oele auf.

Er mischt sich mit *Aether* und *Weingeist* nach allen Verhältnissen. Zeise.

Verbindung $C^6H^5S^4O^2$
$= C^4H^5O^2,C^2S^4 = C^4H^5O,C^2S^4O$.

Desains. *N. Ann. Chim. Phys.* 20, 469. Ausz. *Compt. rend.* 23, 1089.

Indem Iod dem xanthonsauren Kali, $C^4H^5KO^2$, 2 CS^2, das Kalium entzieht, bleibt diese Verbindung übrig.

Darstellung. Man fügt zu der weingeistigen Lösung des xanthonsauren Kalis genau so lange Iod, als dieses keine bleibende Färbung veranlasst, und lässt das Gemisch freiwillig in der Kälte verdunsten, wobei es nach einigen Tagen Krystallblätter absetzt, die durch Waschen mit Wasser vom Iodkalium befreit werden. Auch beim kalten Vermischen von weingeistiger Iodtinctur mit wässrigem xanthonsauren Kali bis zur Entfärbung der Tinctur fällt die Verbindung als weifses Pulver nieder. Im Sommer erhält man die Verbindung blofs als ein Oel, welches man mit Wasser zu waschen und über Chlorcalcium zu trocknen hat.

Die Krystalle schmelzen schon durch die Wärme der Hand zu einem gelblichen Oele, von anhaltendem aber nicht unangenehmem Geruche.

			Desains.
6 C	36	29,75	29,1
5 H	5	4,13	4,2
4 S	64	52,90	53,5
2 O	16	13,22	13,2
$C^6H^5S^4O^2$	121	100,00	100,0

Die Verbindung destillirt bei 200 bis 210° nur einem kleinen Theile nach unzersetzt über, während der gröfsere in Schwefelkohlenstoffvinester, kohlensaures und Kohlenoxydgas, Schwefelkohlenstoffdampf und zurückbleibenden Schwefel zerfällt. Gleichung, wenn Kohlensäure entsteht: $2\,C^6H^5S^4O^2 = 2\,C^5H^5S^2O + CO^2 + CS^2 + 2\,S$; Gleichung, wenn Kohlenoxyd entsteht: $C^6H^5S^4O^2 = C^5H^5S^2O + CO + 2\,S$. Man erhält immer Kohlensäure und Kohlenoxyd zugleich, und die Kohlensäure ist vorherrschend. Der zurückbleibende Schwefel ist schwärzlich durch Gehalt an etwas kohliger Substanz. Da dem übergegangenen Schwefelkohlenstoffvinester noch unzersetzte Verbindung beigemischt ist, so gibt die Analyse 37,7 Proc. C und 6,1 H; ist aber durch nochmalige Rectification der Rest der Verbindung $C^6H^5S^4O^2$ zerstört, so gibt die Analyse 36,9 C und 6,6 H. — Vitriolöl zersetzt die Verbindung selbst in der Kälte, unter Entwicklung von viel schwefliger Säure, während sich Salzsäure darüber ohne Wirkung abdestilliren lässt. — Kali bildet mit der weingeistigen Lösung der Verbindung unter Fällung von Schwefelschuppen xanthonsaures Kali. [Hierfür bietet sich keine einfache Gleichung dar.] — Mit trockenem Ammoniakgas gesättigter absoluter Weingeist gibt mit der Verbindung unter Abscheidung von Schwefel eine braunrothe Lösung, welche, im Vacuum verdunstet, zu halbkrystallischen Rinden gesteht, 30,97 Proc. C, 6,6 H und 14,0 N haltend. Aether lässt von diesen Rinden weifse Krystalle ungelöst, welche 16,8 Proc. C und 5,8 H halten, und seine Lösung liefert beim Verdunsten grofse biegsame Nadeln einer andern Materie, worin 34,0 Proc. C und 7,0 H. Desains.

Ebenso lässt sich auch aus holzxanthonsaurem Kali durch eine Lösung von Iod in Holzgeist ein Oel $= C^4H^3S^4O^2$ niederschlagen, welches bei der Destillation in die von Cahours (IV, 246) beschriebene Verbindung C^2H^3O,CS^2 übergeht. Desains.

Xanthonsäure. $C^4H^6O^2, 2\,CS^2$.

Zeise. *Schw.* 36, 1; 43, 160. — *Pogg.* 35, 457.

COUERBE. *Ann. Chim. Phys.* 61, 225; Ausz. *J. pr. Chim.* 23, 83. — *Ann. Chim. Phys.* 68, 170. — *Rev. scientif.* 3, 11; auch *J. pr. Chem.* 23, 94.

Xanthogensäure, Xanthinsäure (wegen der Eigenschaft, die Kupfersalze gelb zu fällen), *Acide xanthique, sulfocarbovinique, sulfocarbéthénique.* Von ZEISE 1822 entdeckt und untersucht.

Bildung. Beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit Weingeist und Kali entsteht xanthonsaures Kali und Wasser. $KO+C^4H^6O^2+2\,CS^2=C^4H^5KO^2,C^2S^4+HO$. — Bei der Zersetzung dieses Salzes durch eine wässrige Säure scheidet sich die Xanthonsäure aus. $C^4H^5KO^2,C^2S^4+HO,SO^3=KO,SO^3+C^4H^6O^2,C^2S^4$. ZEISE.

Darstellung. Man übergiefst in einem von aufsen auf 0° erkälteten Glascylinder xanthonsaures Kali so lange mit einem abgekühlten Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 5 Th. Wasser (auch Salzsäure ist dienlich), bis die Säure merklich vorwaltet, schüttelt ein wenig, und versetzt die milchige Flüssigkeit einige Augenblicke später mit einem gleichen Maafse Wasser, dann noch mit viel mehr. Zuviel Wasser jedoch wirkt auf die feineren noch nicht vereinigten Theilchen der Säure zersetzend. — Sobald sich hierauf die Flüssigkeit durch Absatz der öligen Xanthonsäure geklärt hat, wird sie von dieser mittelst des Stechhebers abgehoben, worauf man die Säure so lange durch Uebergiefsen und Decanthiren mit Wasser wäscht, bis dieses nicht mehr Chlorbaryum trübt, Endlich wird noch der Rest des Wassers, da es mit der Zeit zersetzend wirken würde, durch den Scheidetrichter, dann durch Hinstellen über Chlorcalcium getrennt, und die Säure in einer gut verschlossenen Flasche an einem sehr kühlen Orte aufbewahrt. ZEISE.

Eigenschaften. Durchsichtiges, fast farbloses Oel; schwerer als Wasser; leicht verdampfbar. Röthet deutlich Lackmuspapier, doch geht die Röthung bald in Gelbweifs über. Riecht eigenthümlich und stark, der schwefligen Säure ähnlich; schmeckt erst zusammenziehend und etwas sauer, dann etwas bitter und brennend. — Leicht entzündlich; fällt die Kupfersalze gelb. ZEISE.

Berechnung nach ZEISE.

6 C	36	29,51
6 H	6	4,92
4 S	64	52,46
2 O	16	13,11
$C^4H^6O^2,C^2S^4$	122	100,00

Also 1 At. Weingeist + 2 At. Schwefelkohlenstoff, oder 1 At. Wasser, 1 Aether und 2 Schwefelkohlenstoff = $HO,CS^2+C^4H^5O,CS^2$; die Xanthonsäure ist Weinkohlensäure (IV, 706), in welcher der Sauerstoff der Kohlensäure durch Schwefel vertreten ist.

Zersetzungen. 1. Die Säure, sie sei feucht oder völlig getrocknet, zerfällt bei mäfsiger Wärme, schon bei 24°, in Weingeist und Schwefelkohlenstoff. Hierbei erhitzt sie sich unter Trübung bis zu lebhaftem Aufwallen. Erwärmt man endlich noch die in einer Retorte befindliche Säure allmälig auf 50, dann 70, dann 90°, so hält das erste, von selbst übergegangene, Destillat fast blofs Schwefelkohlenstoff, das zweite diesen, mit wenig Weingeist, das dritte viel Weingeist mit wenig Schwefelkohlenstoff, und das vierte fast blofs Weingeist; in der Retorte bleiben einige gelbbraune Flocken. Ohne Zweifel ist die Zersetzung schon beendigt, wenn

die Selbsterwärmung aufhört, und das Erhitzen von aufsen dient nur, um die Sonderung der zwei Producte zu vollenden. Die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung scheint anzudeuten, dass der Weingeist nicht als solcher in der Xanthonsäure enthalten ist. Auch bei der Destillation mit Wasser geht fast aller Schwefelkohlenstoff über, ganz frei von Weingeist, und es bleibt, nicht sauer reagirender, verdünnter Weingeist, nebst einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff. Zeise. — Nach Couerbe zersetzt sich die Xanthonsäure bei jeder Temperatur freiwillig unter Wärmeentwicklung und Kochen, wobei Schwefelkohlenstoff verdampft, und lässt eine Lösung von Schwefelkohlenstoff in Weingeist, oder, wenn Wasser zugegen ist, eine untere Schicht von Schwefelkohlenstoff und eine obere von wässrigem Weingeist, der Schwefelkohlenstoff gelöst hält. — 2. Die Xanthonsäure lässt sich leicht entzünden, und verbrennt mit lebhafter blauer Flamme und starkem Geruch nach schwefliger Säure. Zeise. — 3. Sie überzieht sich schnell an der Luft, langsamer unter Wasser, mit einer undurchsichtigen Rinde. Zeise. — 4. Iod, mit der unter Wasser befindlichen Säure in Berührung, bewegt sich auf ihr hin und her, verwandelt sie in ein dunkelrothbraunes Oel, und färbt auch das darüber stehende Wasser dunkelrothbraun, beim Schütteln mit etwas mehr Wasser erhält man farbloses wässriges Hydriod und ein milchiges Oel, welches, wenn genug Iod eingewirkt hatte, Kupfersalze nur noch schmutziggelb trübt; bei überschüssigem Iod bleibt das Oel rothbraun. Zeise.

Verbindungen. *Wasser* nimmt so wenig Xanthonsäure auf, dass es zwar ihren Geruch erhält, aber nicht die Eigenschaft, die Kupfersalze auch nur zu trüben. Zeise.

Mit *Salzbasen.* Die Xanthonsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Entwicklung der Kohlensäure. Man erhält das xanthonsaure Kali oder Natron durch Zusammenbringen von weingeistigem Kali oder Natron mit Schwefelkohlenstoff (s. *xanthonsaures* Kali); die übrigen *xanthonsauren Salze, Xanthates, Sulfocarbovinates,* kann man erhalten theils durch unmittelbares Zusammenbringen der Säure mit der reinen oder kohlensauren Salzbasis, theils durch Fällen schwerer Metallsalze mittelst des xanthonsauren Kalis. Im trocknen Zustande sind die xanthonsauren Salze $C^4H^5MO^2,C^2S^4 = MO,CS^2+C^4H^5O,CS^2$, und bei ihrer Bildung aus der Säure und Basis wird 1 At. Wasser ausgeschieden. $C^4H^6O^2,C^2S^4+MO = C^4H^5MO^2,C^2S^4$. Alle xanthonsaure Salze werden in der Hitze zersetzt, und liefern, im entwässerten Zustande der trocknen Destillation unterworfen, vorzüglich Hydrothion- und kohlensaures Gas und ein öliges Destillat, das *Xanthogenöl,* und sie lassen ein Gemenge von Schwefelmetall und Kohle. Zeise.

Das *Xanthogenöl* ist gelblich, durchsichtig, leichter als Wasser, minder flüchtig als Schwefelkohlenstoff, riecht stark gewürzhaft, fast zwiebelartig, schmeckt stark gewürzhaft und süfslich, und zeigt sich neutral gegen Pflanzenfarben. Es verbrennt mit bläulicher, nicht rufsender Flamme unter Bildung von schwefliger Säure. Es löst sich kaum in Wasser; es wirkt nicht auf Blei- und Kupfer-Salze und auf Kupferoxyd; es löst sich leicht in Weingeist, auch in sehr verdünntem. Zeise (*Schw.* 36, 18). — Nach neueren Untersuchungen ist das Xanthogenöl ein Gemisch von Mercaptan [wogegen das oben angegebene Verhalten gegen Kupferoxyd und Kupfersalze zu sprechen scheint], von Thialäther [hierunter ist wohl das indifferente Oel (IV, 674) verstanden] und wahrscheinlich auch von etwas Thialöl. Zeise (*Pogg.* 35, 506).

Nach Couerbe liefern die xanthonsauren Salze bei der trocknen

Destillation ein Gemenge von Hydrothion, Kohlensäure und Xanthingas, ein aus Schwefelkohlenstoff, Mercaptan, Xanthil und oft auch Xanthurin gemischtes öliges Destillat, und, als Rückstand, Schwefelmetall mit Kohle.

Das *Xanthingas*, durch ein gelöstes Kupfersalz vom Hydrothion befreit, riecht dem Mercaptan ähnlich, nur noch viel widriger. Es ist [nach einer höchst unsichern Analyse] zu betrachten als $C^2HS^2O^2 = C^2O^2,HS^2$. Es brennt beim Entzünden mit blauer Flamme, unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und schwefliger Säure und unter Absatz von Schwefel. Es wird von concentrirter Kalilauge langsam aber völlig absorbirt, unter Bildung von kohlensaurem Kali und von durchsichtigen Krystallen von Hydrothionschwefelkalium. — Auch wird es von Kalium völlig absorbirt, und bildet damit ein starres Gemenge von Schwefelkalium, Hydrothion-Schwefelkalium, Kali und Kohle, welche beim Lösen in Wasser als schwarzes Pulver zurückbleibt. Es wird von Bleioxyd oder gebrauntem Borax nicht absorbirt, gibt mit schweren Metallsalzen keine schwarze Niederschläge, und tritt an schmelzendes Zinn seinen Schwefel nicht ab. Couerbe.

Das *Xanthil* wird rein erhalten, wenn man das ölige Destillat (Xanthogenöl) durch Erhitzen in einer Retorte auf 100° vom Schwefelkohlenstoff und vom meisten Mercaptan, und hierauf den Rückstand durch Quecksilberoxyd vom übrigen Mercaptan befreit, filtrirt und bei stärkerer Hitze im Oelbade destillirt, das übergegangene Xanthil vom etwa noch beigemischten Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Xanthurin durch kaltes 24stündiges Hinstellen mit gleichviel weingeistigem Kali befreit (wobei der Schwefel Schwefelkalium, der Schwefelkohlenstoff xanthonsaures Kali und das Xanthurin Schwefelkalium und essigsaures Kali erzeugt), und endlich durch Zusatz von Wasser, welches diese 3 Körper löst und die Ausscheidung des Xanthils nach oben bewirkt. Dieses wird endlich abgehoben und durch Destillation über Chlorcalcium vom Wasser befreit. — Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,894 spec. Gewicht, 130° Siedpunct, 3,564 Dampfdichte und durchdringend widrigem Geruch. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Aether und Weingeist. — Es hält 45,650 Proc. C, 9,595 H, 44,752 O und 0,003 S, und hat also (die kleine Schwefelmenge als unwesentlich betrachtet) die Formel: $C^4H^5O^3$, wonach der Dampf 1atomig wäre. Couerbe.

Das *Xanthurin* geht vorzüglich bei der trocknen Destillation des xanthonsauren Bleioxyds über, und zwar im späteren Zeitraume, wenn die Hitze über 140° steigt. Man sammelt daher das von 140° an Uebergehende besonders auf, reinigt dieses durch gebrochenes Destilliren, wobei man alles unter 140° Uebergehende, aus Weingeist, Xanthil u. s. w. bestehend, beseitigt, und befreit es endlich vom aufgelösten Schwefel durch concentrirte Kalilauge. — Das Xanthurin ist eine farblose Flüssigkeit von 1,012 spec. Gew., von 4,542 Dampfdichte, von eigenthümlichem nicht widrigem Geruch und von mildem Geschmack. — Es hält 46,56 Proc. C, 7,73 H, 15,31 S und 30,40 O, hat also die Formel $C^6H^8SO^4$ [diese Formel passt nicht zur gefundenen Dampfdichte]. — Das Xanthurin, mit weingeistigem Kali gemischt, erstarrt sogleich, indem sich unter Freiwerden von Weingeist ein Mehrfach-Schwefelkalium und krystallisches essigsaures Kali erzeugt. Couerbe.

Diese von Couerbe unterschiedenen Producte verdienen eine sorgfältige Prüfung. Sacc's Versuche (IV, 752) sind Couerbe's Angaben ungünstig.

Die xanthonsauren Salze werden durch Salpetersäure und Chlor, durch Zerstörung der Säure, zersetzt; Salz- und Schwefel-Säure scheiden aus ihnen die unzersetzte Xanthonsäure ab. Alle xanthonsaure Alkalien sind in Wasser löslich, und diese Auflösungen geben mit Bleisalzen einen weifsen, mit Kupferoxydsalzen einen gelben, mit Quecksilberoxydul- und Silber-Salzen einen sich bald bräunenden und schwärzenden, anfangs gelblichen Niederschlag. Zeise.

Xanthonsaures Ammoniak. — 1. Man neutralisirt die Säure mit kohlensaurem Ammoniak. — 2. Man fällt weingeistigen xanthon-

sauren Baryt durch weingeistigen Salmiak, oder wässrigen xanthonsauren Baryt durch wässriges schwefelsaures Ammoniak, dampft das Filtrat ab, wobei einige Zersetzung, und befreit den Rückstand von den gebildeten Zersetzungsproducten durch Waschen mit Aether, welcher jedoch nur wenig Salz zurücklässt. — Das Salz lässt sich einem Theile nach unverändert sublimiren; der sich dabei zersetzende Theil liefert, neben andern Producten, viel Schwefelkohlenstoffammoniak. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. ZEISE.

Xanthonsaures Kali. — Es entsteht sowohl beim Zusammenbringen von weingeistigem Kali mit Schwefelkohlenstoff, als von weingeistigem Schwefelkohlenstoff mit Kalihydrat, und ist nebst Wasser das einzige Product, welches, wenn die Luft abgehalten wird, hierbei entsteht. — 47,2 Th. (1 At.) trocknes Kali brauchen zur Neutralisation, aufser Weingeist, 75,7 Th. (76 Th. sind = 2 At.) Schwefelkohlenstoff und liefern 162 Th. (160,2 Th. sind 1 At.) trocknes xanthonsaures Kali. ZEISE. — Auch kohlensaures Kali bildet mit weingeistigem Schwefelkohlenstoff dieses Salz, jedoch langsam und unter gleichzeitiger Erzeugung von zweifach-kohlensaurem Kali. ZEISE. — Selbst bei überschüssigem Schwefelkohlenstoff zeigt sich das weingeistige Kali nicht ganz neutralisirt, und die vom angeschossenen xanthonsauren Kali getrennte Mutterlauge liefert beim Abdampfen, aufser xanthonsaurem Kali, auch unterschwefligsaures Kali, Mehrfach-Schwefelkalium und ausgeschiedene mit Schwefel gemengte Kohle. COUERBE. [Ist an diesen abweichenden Resultaten Gegenwart von Wasser im Weingeist oder Luftzutritt schuld?]

Darstellung. Man fügt zu der Lösuug von 1 Th. Schwefelkohlenstoff in 18 Th. absolutem Weingeist nach und nach unter Schütteln feingepulvertes Kalihydrat, bis nur noch wenig freier Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, und daher eine Probe der Flüssigkeit sich mit der 8fachen Menge Wasser noch schwach trübt, und noch nicht Curcuma röthet. Nach kurzem Subsidiren decanthirt man die Flüssigkeit und filtrirt sie schnell durch Papier, ohne den Satz auf das Filter zu bringen, weil dieser noch Kalihydrat enthalten könnte. — a. Das erhaltene Filtrat, in einer weitmündigen Flasche mit Eis umgeben, verwandelt sich in einigen Stunden in eine krystallische Salzmasse. Man bringt diese auf Baumwollenzeug (Schirting), lässt die, meistens etwas gelbliche, Mutterlauge abfliefsen, wäscht die Krystalle wiederholt mit kleinen Mengen eiskalten absoluten Weingeistes, bis sich das Ablaufende nicht mehr mit Wasser trübt, und bringt es dann sogleich in eine gut zu verschliefsende weitmündige Glasflasche. — b. Der, Kalihydrat und xanthonsaures Kali haltende, Satz wird sogleich mit etwas absolutem Weingeist gemengt, und, falls eine mit Wasser verdünnte Probe des Gemenges Curcuma röthet, auch noch mit etwas Schwefelkohlenstoff; hierauf fügt man noch die gelbliche Mutterlauge von a hinzu, erwärmt die Flasche in heifsem Wasser unter Umschütteln auf 60°, filtrirt, und lässt aus dem Filtrat, wie bei a, das xanthonsaure Kali anschiefsen. Mit der hierbei erhaltenen Mutterlauge kann man den auf dem Filter gebliebenen Satz nochmals behandeln, um noch einige Krystalle zu erhalten. ZEISE.

2. Man sättigt bei 18 bis 20° durch 4stündiges Hinstellen und Schütteln absoluten Weingeist mit Kalihydrat, schüttelt die filtrirte [oder decanthirte]

Flüssigkeit sogleich, noch ehe sie sich bräunt, mit ungefähr 1/32 Maafs Schwefelkohlenstoff zusammen, und fügt dann in kleinen Antheilen noch gegen 1/32 Maafs hinzu, bis eben die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction verliert, und eine Probe derselben mit Wasser milchig wird, also einen kleinen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff hält. Hieraus erkältet man das Gemisch 3/4 Stunden lang unter 0°, bringt die erstarrte Masse auf's Filter (Aetherzusatz zur gestandenen Masse bewirkt vollständigeres Krystallisiren des Salzes und beschleunigt sein Austrocknen), presst sie wiederholt zwischen Papier aus, trocknet sie zuletzt im Vacuum über Vitriolöl, und verwahrt sie in luftdichten Gefäfsen. — Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung, selbst im Vacuum, erhält man kein so reines Salz. ZEISE.

3. Man schüttelt die Lösung von 3 Th. Kalihydrat in 4 Th. absolutem Weingeist in einer Flasche mit 4 Th. Schwefelkohlenstoff, giefst sie, wenn sie Krystalle abzusetzen beginnt, in eine Schale, und bringt nach 6 Stunden die erzeugten Krystalle auf Leinen, presst sie aus, und wäscht sie mit Aether unter Auspressen. COUERBE.

4. Mit reinem Kalihydrat gesättigter Weingeist gesteht, mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zusammengeschüttelt, sogleich zu einer Krystallmasse, welche auf dem Filter rasch mit Aether gewaschen, zwischen Fliefspapier ausgepresst und unter der Glocke über Vitriolöl getrocknet wird. — Bei Anwendung von höchst rectificirtem Weingeist schiefst das Salz erst bei starkem Erkälten oder Zusatz von Aether an; daher ist unter 50° abzudampfen. SACC (*Ann. Pharm.* 51, 345).

Eigenschaften. Farblose (oder gelbweifse) seidenglänzende Nadeln, neutral, von schwachem eigenthümlichen Geruch, und kühlendem, starken und schwefelartigen Geschmack. Die Lösung des Salzes färbt die Haut gelb. ZEISE. Alkalisch reagirend, von unerträglich bitterem, Aloe-artigem Geschmacke. COUERBE.

	Krystallisirt.		ZEISE.	COUERBE.
KO	47,2	29,46	29,37	29,89
6 C	36	22,47	22,69	22,25
5 H	5	3,12	3,19	3,04
O	8	5,00	4,85	4,26
4 S	64	39,95	39,90	40,56
$C^4H^5KO^2,C^2S^4$	160,2	100,00	100,00	100,00

Die von ZEISE untersuchten Krystalle waren vorher in Vacuum getrocknet.

Zersetzungen. 1. Das Salz fängt bei der trocknen Destillation erst gegen 200° an, sich zu zersetzen, und entwickelt unter Schmelzen und Kochen Kohlensäure, Hydrothion und Xanthogenöl (IV, 748), eine hellrothe Masse lassend. Diese hellrothe Masse wird an der Luft allmälig feucht und gelb; sie gibt mit Wasser eine klare, stark alkalisch reagirende rothe, sich in einigen Minuten bräunende Flüssigkeit, welche mit Salzsäure unter heftigem Aufbrausen den Geruch nach Hydrothion und Schwefelkohlenstoff entwickelt, und etwas Oeliges ausscheidet, und welche mit Barytsalzen keinen, mit Bleisalzen einen hellrothen, sich bald schwärzenden, mit Kupfersalzen einen schwarzbraunen, mit Aetzsublimat einen gelben, nach einigen Stunden grauweifsen Niederschlag, und mit Cyanquecksilber eine gelbbraune Färbung und nach einigen Stunden einen schwarzbraunen Niederschlag hervorbringt. Weingeist löst nur einen Theil der hellrothen Masse, während eine weifsliche salzartige Substanz bleibt. — Die hellrothe Masse, in der Retorte stärker erhitzt, entwickelt unter Aufschäumen noch Xanthogenöl nebst wenig Gas, kommt noch vor dem Glühen in ruhigen Fluss, und trennt sich jetzt beim Erkalten in eine obere braune amorphe und eine untere metallisch graue krystallische Schicht. — Die untere Schicht zerfliefst schnell an der Luft und löst sich fast völlig in Wasser zu einer schwarzbraunen alkalischen Flüssigkeit, welche mit Säuren Hydrothion entwickelt und wenig Schwefel absetzt. — Bei noch stärkerem

Erhitzen der zwei Schichten entwickelt sich noch etwas Gas, aber kein Oel mehr, es zeigt sich nahe beim Glühen eine undeutliche Feuererscheinung, und es bleibt ein schwarzes Gemenge von Mehrfach-Schwefelkalium und Kohle. ZEISE. — 100 Th. xanthonsaures Kali zerfallen bei der trockenen Destillation bei 200° im Oelbade in 15,05 Th. eines aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Xanthin (IV, 749) und einer Spur Hydrothion bestehenden Gasgemenges, — in 29,20 Th. Oel, ein Gemisch von viel Mercaptan, mit Xanthil (IV, 749), freiem gelösten Schwefel, einer Spur Schwefelkohlenstoff und bisweilen auch mit Xanthurin; — und in 54,95 Th. rothen Rückstand, aus Mehrfach-Schwefelkalium und Kohle bestehend (wegen Luftzutritts auch unterschwefligsaures Kali haltend), welcher sich jedoch völlig in Wasser löst und erst bei Säurezusatz 7,5 Th. mit Schwefel gemengte Kohle in leichten Flocken absetzt. COUERBE. — Das ganz trockene Salz färbt sich über Kohlenfeuer bei 200° von aufsen nach innen pomeranzengelb, dann schwarz, entwickelt bei steigender Hitze Kohlenoxyd und Hydrothion, gibt als Destillat reines Mercaptan mit wenig Wasser, und löst Zweifach-Schwefelkalium, mit glänzenden Flittern von Kohle gemengt. $2(C^4H^5KO^2,C^2S^4)=2HS+2CO+2HO+C^4H^6S^2+2KS^2+6C$. Erhitzt man im Oelbade blofs auf 200°, so erhält man dieselben Producte, nur hält das Mercaptan Spuren von Schwefelkohlenstoff, und die Zersetzung ist nicht vollständig. Aber die von COUERBE angedeuteten neuen Producte lassen sich nicht erhalten. SACC. — Bei der trocknen Destillation mit Schwefel liefert das xanthonsaure Kali ein schweres Oel, das ganz wie Thialöl riecht. ZEISE.

2. Die concentrirte wässrige Lösung des Salzes wird bei der Destillation sogleich alkalisch und nach kurzer Zeit gelbbraun, und entwickelt nichts als Weingeist, Schwefelkohlenstoff und Hydrothion; destillirt man fortwährend unter öfterer Erneuerung des Wassers, bis blofs noch etwas Hydrothion übergeht, so besteht der rothbraune Rückstand aus Schwefelkalium, Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium, kohlensaurem Kali und unterschwefligsaurem Kali. ZEISE. — Eine zur Lösung in der Kälte ungenügende Wassermenge, mit dem Salze über Kohlenfeuer allmälig erhitzt, färbt sich über 30° am Boden und bei 80° überall braungelb (durch Bildung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium), dann bei 100° unter Entwicklung von Kohlensäure und Hydrothion dunkler, und liefert ein aus Weingeist, Schwefelkohlenstoff und sehr wenig Mercaptan bestehendes Destillat, während wässriges Schwefelkalium bleibt. SACC. Wohl nach der Gleichung $C^4H^5KO^2,C^2S^4+2HO=CO^2+HS+CS^2+C^4H^6O^2+KS$. SACC. [Die Stelle *Ann. Pharm.* 51, 347 ist undeutlich]. — Wird das in wässrigem Weingeist gelöste Salz unter 100° destillirt, so erhält man dieselben Producte, nur geht kein Schwefelkohlenstoff über, sondern bleibt im tief pomeranzengelben Rückstande mit Schwefelkalium verbunden. SACC. — Destillirt man die concentrirte wässrige Lösung mit Kalihydrat, so geht Weingeist mit viel Mercaptan über. ZEISE.

3. Die Krystalle färben sich an der Luft gelblich und ihre wässrige Lösung wird daran milchig. ZEISE. — 4. Chlor zersetzt das xanthonsaure Kali schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung, unter Bildung von Chlorkalium, von einem brennbaren, schwefelhaltigen Gas und von einem Oel, welches stark, der Salzsäure ähnlich riecht, stark Lackmus röthet, und mit grünlicher Flamme verbrennt. ZEISE. — 5. Iod, mit xanthonsaurem Kali und etwas Weingeist zusammengerieben, bildet Schwefelkohlenstoffvinester (IV, 744). ZEISE. Das Iod entzieht in der Kälte blofs das Kalium, und scheidet die Verbindung

$C^4H^5O^2,C^2S^4$ aus, welche dann beim Erhitzen den Schwefelkohlenstoffvinester liefert. DESAINS (IV, 746). — 6. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Salz so heftig, dass oft einzelne Theile desselben entzündet werden; im Ueberschuss einwirkend, verwandelt sie den Schwefel des Salzes in Schwefelsäure. ZEISE. — 7. Fluorsiliciumgas liefert, aufser Fluorsiliciumkalium, verwickelte Producte. — Salzsaures Gas entwickelt unter heftiger Einwirkung Schwefelkohlenstoff und eine besondere ätherartige Substanz. Schwefligsaures Gas verwandelt das trockne Salz in unterschwefligsaures, unter Entwicklung von Mercaptan und andern Stoffen. Wässrige Phosphor-, Schwefel- oder Salzsäure scheiden ohne alles Aufbrausen die ölige Xanthonsäure aus. ZEISE.

Das xanthonsaure Kali wird an der Luft nicht feucht (aufser bei Gehalt an Schwefelkalium, COUERBE), löst sich jedoch schnell und reichlich in Wasser zu einer blofs im concentrirten Zustande gelblichen Flüssigkeit, ZEISE. — Es löst sich in 5 bis 6 Th. absolutem Weingeist; die Auflösung hat beim Abdampfen grofse Neigung Efflorescenzen zu bilden; sie lässt sich in der Retorte ohne Zersetzung einkochen, wenn dagegen der Weingeist nur 8 Proc. Wasser hält, so erfolgt eine ähnliche Zersetzung, wie bei der wässrigen Lösung. — Aether löst das Salz sehr wenig und fällt es aus der weingeistigen Lösung in Nadeln, Steinöl löst es gar nicht. ZEISE.

Xanthonsaures Natron. — Wie das Kaliumsalz nach 2) darzustellen. Die Neutralisation des weingeistigen Natrons durch den Schwefelkohlenstoff erfolgt etwas langsamer. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in schwach verdünnter Luft über Chlorcalcium bleibt theils eine farblose, theils eine gelbe aus Nadeln bestehende Masse. Das trockne Salz hält 21,54 Proc. Natron. ZEISE.

Xanthonsaurer Baryt. — Man schüttelt die Lösung des Schwefelkohlenstoffes in absolutem Weingeist einige Stunden lang tüchtig mit nur so viel feingepulvertem wasserfreien Baryt oder geschmolzenen Barythydrat, dass Schwefelkohlenstoff überschüssig bleibt, und lässt das Filtrat schnell im Vacuum über Chlorcalcium, dann über Vitriolöl verdunsten.

Hatte man wasserfreien Baryt angewandt, so bleibt im Vacuum über Chlorcalcium eine klebrige Masse, welche sich dann in einem möglichst vollständigen Vacuum über Vitriolöl unter häufiger Blasenbildung in einen harten Körper von weifsem Pulver verwandelt, 40,402 Proc. Baryt haltend, also = $C^4H^5BaO^2,C^2S^4$. Aber bei Zusatz von wenig Wasser geht die über Chlorcalcium erhaltene klebrige Masse, die vielleicht 1 At. Wasser hält, schnell in den festen krystallischen Zustand über, und ihre Lösung in mehr Wasser gibt im Vacuum wasserhelle Blätter und Sterne, welche 2 At. Wasser zu enthalten scheinen. — Das Barytsalz ist sehr zur Zersetzung geneigt, welche schon beim Austrocknen des krystallisirten Salzes, beim Aufbewahren in verschlossenen Flaschen und bei kaltem Verdunsten der wässrigen und selbst der weingeistigen Lösung in verdünnter Luft erfolgt, und wobei unterschwefligsaurer Baryt entsteht.

Bei gelindem Erhitzen der wässrigen oder weingeistigen Lösung erfolgt völlige Zersetzung mit denselben Producten wie beim Kalisalz; bei der trocknen Destillation erhält man ein Mercaptan haltendes Destillat. ZEISE.

Xanthonsaurer Kalk. — Bildet sich ebenfalls beim Schütteln von Kalkhydrat mit weingeistigem Schwefelkohlenstoff, doch sehr langsam, und bleibt beim Verdunsten des Filtrats als ein Gummi. ZEISE.

Das wässrige xanthonsaure Kali fällt nicht die salzsaure *Bittererde* und den *Alaun.* ZEISE.

Das wässrige xanthonsaure Kali fällt das salzsaure *Antimonoxyd* und das salpetersaure *Wismuthoxyd* gelblich. ZEISE.

Xanthonsaures Zinkoxyd. — Xanthonsaures Kali fällt aus Zinkvitriol weiſse schwere Krystallkörner, die an der Luft grünweiſs werden. Das Salz schmilzt bei starkem Erhitzen an der Luft unter Blasenwerfen zu einer hellgrünen Masse, die mit Salzsäure ein nach Hydrothion und zugleich eigenthümlich riechendes Gas entwickelt, wird dann bei zunehmender Hitze starr, hierauf bei noch stärkerer wieder flüssig, schwärzlich und hier und da metallisch, und verschwindet endlich fast vollständig. — Das Salz löst sich wenig in Wasser, leichter in selbst schwachem Weingeist; die weingeistige Lösung liefert beim Verdunsten eine weiſse ziemlich harte amorphe Masse. ZEISE.

Xanthonsaures Zinnoxydul. — Xanthonsaures Kali fällt das Einfach-Chlorzinn gelblich.

Xanthonsaures Bleioxyd. — Bildet sich beim Zusammenbringen von Bleioxyd mit Xanthonsäure und von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd mit der Säure oder dem Kalisalz als weiſser Niederschlag. — 1. Man fällt das wässrige xanthonsaure Kali zuerst durch etwas überschüssiges salpetersaures Bleioxyd, und fügt dann noch xanthonsaures Kali in kleinem Ueberschusse hinzu. Ist das Kalisalz von Anfang an vorherrschend, so geht der Niederschlag durch's Filter. — 2. Man fällt in Weingeist gelösten Bleizucker durch in Weingeist gelöstes xanthonsaures Kali. Hier bildet sich ein krystallischer Niederschlag, und zwar erst nach einiger Zeit; er lässt sich an freier Luft ohne Zersetzung trocknen. ZEISE. — 3. Man fällt bei groſser Verdünnung wässrigen Bleizucker durch wässriges xanthonsaures Kali, wäscht den Niederschlag mit heiſsem Wasser, dann mit Weingeist und trocknet ihn in der Wärme oder an der Sonne. COUERBE. Fällt man schwere Metallsalze durch xanthonsaures Kali in zu concentrirten wässrigen Lösungen, so entsteht, durch Zersetzung von Xanthonsäure, mit Schwefel beladenes Xanthurin als ein gelbes stark riechendes Oel. Wenn sich dieses zeigt, so muss man stark schütteln, um die Verbindung wiederherzustellen, aber der so erhaltene Niederschlag zeigt eine minder reine Farbe, hat Geruch und fühlt sich fettig an. COUERBE. — 4. Um das Salz in Krystallen zu erhalten, löse man den Niederschlag bei 40 bis 45° in Weingeist und erkälte zum Krystallisiren. Beim Kochen würde der Weingeist einen Theil des Salzes zersetzen und schwarzes Schwefelblei bilden, welches die Krystalle verunreinigt. Man braucht daher viel Weingeist, da er bei 45° nicht viel mehr Salz löst, als bei Mittelwärme. COUERBE.

Der getrocknete Niederschlag 1) ist ein grauweiſses, etwas perlglänzendes, zartes, leichtes, fast geruchloses Pulver. ZEISE. Der Nieder-

schlag 3) ist ein blassgelbweifses amorphes Pulver, welches beim Aufbewahren selbst in verschlossener Flasche schwarz wird. Couerbe. Das nach 2) krystallisirte Salz erscheint in farblosen Nadeln und als krystallische Wolle, Zeise; das nach 4) krystallisirte in gelblichen seidenglänzenden langen zarten Nadeln, die sich beim Aufbewahren nicht schwärzen. Couerbe.

			Zeise.	Lieb. u. Pelouze (*A. Pharm.* 19,260)	Couerbe. Krystallisirt.
PbO	112	49,78	49,64	49,58	
6 C	36	16,00	16,18	16,20	15,69
5 H	5	2,22	2,20	2,21	2,26
O	8	3,55			
4 S	64	28,45			
$C^4H^5PbO^2,C^2S^4$	225	100,00			

Das Salz ist luftbeständig, nimmt erst bei längerem Aufbewahren einen eigenen Geruch an, und hält gelinde Erwärmung ohne Zersetzung aus. Bei der trocknen Destillation schwärzt es sich, schmilzt dann, und entwickelt unter Aufkochen wenig knoblauchartig riechendes Gasgemenge, vorzüglich aus Hydrothion und Kohlensäure bestehend, und lässt Xanthogenöl übergehen; hierauf erstarrt der Rückstand, zeigt noch vor dem Glühen ein Erglimmen, und besteht jetzt aus Schwefelblei und Kohle. Zeise. — Die Zersetzung des Salzes beginnt schon bei 60° und ist bei 200° beendigt. Dabei entwickeln sich 8,72 Proc. des Bleisalzes an Gasgemenge, aus Xanthingas und wenig Hydrothion und Kohlensäure bestehend; es gehen im Ganzen 33,94 Proc. Destillat über, und es bleiben 57,34 Proc. Rückstand von besonderem Geruch, aus Schwefelblei mit etwas überschüssigem Schwefel und aus Kohle (2 Proc. des xanthonsauren Bleies) bestehend. Das erste Destillat ist farblos, das letzte erscheint gelblich. Das zwischen 60 und 100° erzeugte ist fast blofs ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und wenig Mercaptan, zwischen 100 und 120° geht viel Weingeist mit wenig Mercaptan und Xanthurin und Spuren von Schwefelkohlenstoff und Xanthil über; und bei stärkerer Hitze fast blofs noch Xanthurin. Couerbe. — Salpetersäure von 40° Bm. löst das xanthonsaure Bleioxyd schnell unter Gasentwicklung, eine gelbliche butterartige Masse zurücklassend. — Vitriolöl scheidet ziemlich schnell die Xanthonsäure aus, aber wenn es, selbst nur mit wenig, Wasser verdünnt ist, sehr langsam. — Trocknes salzsaures Gas wirkt auf das Bleisalz, wie auf das Kalisalz; wässrige Salzsäure scheidet die Xanthonsäure ziemlich schnell in Oeltropfen aus. Hydrothiongas wirkt auch in längerer Zeit nicht auf das trockne Bleisalz ein; wässriges oder weingeistiges Hydrothion schwärzen es nur sehr langsam, ohne dass sich freie Xanthonsäure wahrnehmen liefse; aber wässriges Hydrothion-Ammoniak, -Kali oder -Baryt zersetzen das Salz sogleich in Schwefelblei und xanthonsaures Alkali. — Beim Erhitzen mit verdünntem wässrigen oder weingeistigen Kali oder Ammoniak schwärzt sich das Bleisalz allmälig und die Lösung hält xanthonsaures Alkali; überschüssige concentrirte Kalilauge löst zuerst das ganze Salz, und setzt dann bei stärkerem Erhitzen ein schwarzes Gemenge von Schwefelblei, Bleioxyd oder kohlensaurem Bleioxyd ab. — Beim Kochen mit reinem Wasser schwärzt sich das Salz sehr langsam. Mit einem wässrigen Kupferoxydsalze übergossen, bildet das Bleisalz schnell gelbes xanthonsaures Kupferoxydul. Zeise. Das xanthonsaure

Bleioxyd löst sich nicht in Wasser und Aether, und fast gar nicht in kaltem, aber ziemlich reichlich in heifsem Weingeist. ZEISE, COUERBE.

Xanthonsaures Kupferoxydul. — Es bildet sich beim Zusammenbringen von Xanthonsäure mit Kupferoxyd, oder von einem xanthonsauren Alkali mit einem Kupferoxydsalz. Im letzteren Falle entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag [von xanthonsaurem Kupferoxyd?], der in wenigen Augenblicken in den schön gelben flockigen, oder bei gröfserer Concentration käsigen, des xanthonsauren Kupferoxyduls übergeht. Da hierbei aus Kupferoxyd ein Kupferoxydulsalz entsteht, so findet zugleich eine theilweise Zersetzung der Xanthonsäure statt, deren Hauptproduct das *Xanthelen* ist; auch scheidet sich zugleich viel freier Schwefel aus. ZEISE.

Um das *Xanthelen* rein zu erhalten, fällt man weingeistiges Einfachchlorkupfer durch weingeistiges xanthonsaures Kali, filtrirt vom xanthonsauren Kupferoxydul ab, destillirt vom Filtrat den meisten Weingeist ab, mischt den Rückstand mit Aether, filtrirt das Gemisch vom ausgeschiedenen Schwefel und Chlorkalium ab, schüttelt es mit Wasser zusammen, worauf in der Ruhe unten eine wässrig-weingeistige Schicht entsteht, und darüber eine Lösung des Xanthelens in Aether, destillirt von dieser den Aether ab, verdunstet den Rest im Vacuum über Vitriolöl, und destillirt das zurückbleibende Xanthelen, welches noch freien Schwefel gelöst hält, nach dem Zusatz von Kochsalzlösung, da es mit den Wasserdämpfen unzersetzt, wenn auch sehr langsam übergeht. Endlich wird das Destillat durch Hinstellen mit Chlorcalcium entwässert.

Das Xanthelen ist ein blassgelbes Oel von 1,105 spec. Gewicht und eigenthümlichem Geruch.

Es hält 39,0 Proc. C und 6,6 H, und ist vielleicht isomer mit Schwefelkohlenstoffäther, C^4H^5O,CS^2. Es lässt sich blofs in Gesellschaft von Wasser unzersetzt destilliren, und liefert, für sich destillirt, unter Verkohlung ein Destillat, das dem aus xanthonsaurem Kali zu erhaltenden Xanthogenöl sehr ähnlich riecht. Beim Lösen des Xanthelens in weingeistigem Kali scheint xanthonsaures Kali und Schwefelkalium zu entstehen. Iod löst sich im Xanthelen mit brauner Farbe und, wie es scheint, ohne Zersetzung. ZEISE.

Hierher gehört die Angabe von COUERBE (*Ann. Chim. Phys.* 6, 247), dass Aether dem durch Fällung von Kupferoxydsalzen durch xanthonsaures Kali erhaltenen xanthonsauren Kupfer ein grünliches Oel entzieht, welches in schönen festen, schon auf der Hand schmelzenden Säulen krystallisirt, und, wie das Vinegas, den C und H zu gleichen Atomen enthält. [Diese leicht schmelzbaren Krystalle haben auch Aehnlichkeit mit der Verbindung $C^6H^5S^4O^2$ von DESAINS (IV, 745).]

Man fällt weingeistiges Einfachchlorkupfer oder essigsaures Kupferoxyd durch etwas überschüssiges weingeistiges xanthonsaures Kali, wäscht den Niederschlag erst mit Weingeist, bis dieser bei Wasserzusatz (durch Ausscheidung von Xanthelen) nicht mehr getrübt wird, hierauf mit Wasser, und trocknet ihn an der Luft, wobei er keine Zersetzung erleidet. ZEISE. — Aus dem weingeistigen Filtrat setzen sich in einigen Wochen eigenthümliche Krystalle ab. — Fällt man die Verbindung aus wässrigen Lösungen, so bleibt dem xanthonsauren Kupferoxydul das Xanthelen nebst Schwefel beigemengt, und ertheilt ihm einen eigenthümlichen kräuterartigen Geruch, daher es durch längeres Waschen mit Weingeist, oder besser mit Aether, zu reinigen ist. ZEISE.

			Zeise
Cu^2O	72	38,92	38
6 C	36	19,46	
5 H	5	2,70	
O	8	4,32	
4 S	64	34,60	
$C^4H^5Cu^2O^2,C^2S^4$	185	100,00	

Das xanthonsaure Kupferoxydul entwickelt bei der Destillation zuerst, ohne seine Farbe zu verändern, etwas ölige Flüssigkeit, wird dann schwarz, liefert noch mehr Oel, und sowohl vor, als während dem Glühen ein eigen riechendes Gas. Salpetersäure von 35° Bm bildet mit dem Salze unter lebhaftem Aufbrausen und Ausscheidung einer schwärzlichen, bald gelblichweifs werdenden, undurchsichtigen, fettigen Masse, eine grünliche Lösung. — Kaltes Vitriolöl wirkt sehr langsam ein, gibt bei gelindem Erwärmen ein grünliches Gemenge (aus welchem Wasser wieder das gelbe Salz ausscheidet), und bewirkt erst bei fortgesetztem stärkeren Erhitzen völlige Zersetzung. — Concentrirte Salzsäure wirkt in der Kälte sehr langsam, und zerstört nicht die gelbe Farbe; aber beim Erwärmen bildet sie, unter Ausscheidung von Xanthonsäure, eine Lösung von Halbchlorkupfer in Salzsäure. Wässriges Hydrothion wirkt nicht bedeutend auf das Salz ein, aber wässriges Schwefelkalium schwärzt es augenblicklich. — Ammoniak löst in der Kälte nur sehr wenig daraus auf; in der Wärme etwas mehr, mit grünblauer Farbe; das Ungelöste zeigt sich unverändert, nur zeigen einige Körner eine schwärzliche Färbung. Auch wässriges Kali führt erst bei 100° die gelbe Farbe in Schwarzbraun über. — Das Salz zeigt sich im Momente der Fällung aus weingeistigen Gemischen in überschüssigem xanthonsauren Kali, so wie in überschüssigem essigsauren Kupferoxyd ein wenig löslich. Zeise.

Xanthonsaures Quecksilberoxydul. — Concentrirteres wässriges xanthonsaures Kali fällt das salpetersaure Quecksilberoxydul schwarz; das verdünntere gibt einen gelben Niederschlag, der aber in einigen Minuten, besonders bei Einwirkung des Lichts, braun, dann schwarz wird. Quecksilberoxyd bildet mit Xanthonsäure unter Zischen und Erzeugung von Dampfblasen dieselbe Verbindung. Zeise.

Xanthonsaures Quecksilberoxyd. — Xanthonsaures Kali gibt mit wässrigem salz- oder blau-sauren Quecksilberoxyd einen weifsen, anfangs sehr feinen, durchs Filter gehenden, dann sandig werdenden, in überschüssigem xanthonsauren Kali löslichen Niederschlag. Derselbe färbt sich erst in Monaten gelblich. Beim Erhitzen wird er erst gelb, dann schwarz, schmilzt schon etwas über 100°, entwickelt unter Aufwallen wenig knoblauchartig riechendes Gas und viel Xanthogenöl, liefert dann ein dunkelgraues Sublimat von rothem Pulver [Zinnober?] und lässt schwarze Kohle. Zeise.

Xanthonsaures Silberoxyd. — Concentrirte Lösungen von xanthonsaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd geben einen schwarzen, verdünntere geben einen gelblichen Niederschlag, der, besonders bei Einwirkung des Lichts, in einigen Minuten braun, dann

schwarz wird. ZEISE. Der Niederschlag hält 50,57 Proc. Silberoxyd. LIEBIG u. PELOUZE (*Ann. Pharm.* 19, 260).

Schwefelkohlenstoff-Schwefelvinafer.
$C^5H^5S^3 = C^4H^5S,CS^2$.

SCHWEIZER (1844). *J. pr. Chem.* 32, 254.

Aethylsulfocarbonat. — Bildet sich bei der Einwirkung von Chlorvinafer auf Schwefelkohlenstoffschwefelkalium. $C^4H^5Cl + KS,CS^2 = C^4H^5S,CS^2 + KCl$.

Man sättigt die eine Hälfte von weingeistigem Kali völlig mit Hydrothiongas, mischt sie mit der andern, sättigt das Gemisch mit Schwefelkohlenstoff, wobei sich das gebildete Schwefelkohlenstoffschwefelkalium als eine dunkelrothe Flüssigkeit zu Boden senkt, und leitet hierauf den Dampf von Chlorvinafer hindurch, welcher aus Weingeist, Kochsalz und Vitriolöl entwickelt und mit Wasser gewaschen wird. Nachdem die mit Chlorvinafer beladene Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche einige Tage unter öfterem Schütteln hingestellt war, leitet man wieder Chlorvinaferdampf durch, und so mehrmals. Allmälig geht das meiste Kali in Chlorkalium über, welches anschiefst, und die abgegossene Flüssigkeit setzt bei Wasserzusatz ein öliges Gemisch von Schwefelkohlenstoffschwefelvinafer und etwas Schwefelkohlenstoff ab, der nur sehr schwierig zu entfernen ist. Denn wenn man die Flüssigkeit nach dem Waschen mit Wasser gebrochen destillirt, so hält sogar das letzte Destillat noch Schwefelkohlenstoff beigemischt. Man muss daher dieses letzte Destillat noch mit wässrigem Kali in der Kälte schütteln, und dieses erneuern, so lange es sich durch Bildung von Schwefelkohlenstoffschwefelkalium gelbroth färbt.

Gelbe, sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkelroth färbende Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Zeigt einen bei 160° anfangenden, aber fortwährend steigenden Siedpunct, wohl wegen theilweiser Zersetzung [oder Unreinigkeit?]. Riecht knoblauchartig süfslich, schmeckt angenehm süfs, dem Anis ähnlich.

			SCHWEIZER
5 C	30	36,15	35,65
5 H	5	6,02	6,57
3 S	48	57,83	58,13
C^4H^5S,CS^2	83	100,00	100,35

Es verbrennt beim Entzünden mit blauer Flamme. — Es zerfällt beim Erwärmen mit weingeistigem Kali sehr schnell in Schwefelkohlenstoffschwefelkalium und Schwefelvinafer [und kohlensaures Kali?].

Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. SCHWEIZER.

Wein-Schwefelphosphorsäure.
$HO,C^4H^6O^2,PS^2O^3 = 2HO,C^4H^5O,PS^2O^3$.

CLOEZ (1846) *Compt. rend.* 24, 388.

Acide sulfoxyphosphovinique. — Entsteht beim Einwirken der Schwefelphosphorsäure, PS^2O^3, auf Weingeist.

Die Salze des Kalis und Natrons werden leicht erhalten durch Schütteln des Chlorschwefelphosphors, PS^2Cl^3, mit weingeistigem Kali oder Natron. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. $C^4H^6O^2 + PS^2Cl^3 + 5KO = KO,C^4H^5KO^2,PS^2O^3 + 3KCl + HO$.

Die Salze des Baryts, Strontians und Kalks, durch Sättigung der wässrigen Säure mit der kohlensauren Basis erhalten, sind krystallisirbar. — Das Barytsalz ist $= BaO,C^4H^5BaO^2,PS^2O^3$. Cloez.

Ueberchlorvinester. C^4H^5O,ClO^7?

Clark Hare u. M. Boyle (1841). *Phil. Mag. J.* 19, 370; auch *J. pr. Chem.* 26, 128.

Ueberchlorsaures Aethyloxyd, Perchlorate of Oxyde of Aethyle.

Darstellung. Man reibt 1 At. überchlorsauren Baryt mit 1 At. krystallisirtem weinschwefelsauren Baryt fein zusammen, bringt (wegen der Gefahr durch Verpuffung) höchstens 80 Gran des Gemenges in eine kleine Retorte, die mit einer mit Eis umgebenen röhrenförmigen Vorlage verbunden ist, und in einem mit Thermometer versehenen Oelbade über einer leicht zu entfernenden Argandschen Lampe erhitzt wird. Ein Bretterschirm mit Löchern, worin dicke Glasplatten, trennt den Arbeiter von der Retorte. Bis zu 100° zeigt sich keine Einwirkung, und so lange das [Krystall-] Wasser nicht übergegangen ist, hat man keine Verpuffung zu befürchten. Aber von 100° an erhitzt man sehr langsam bis zu 171°, wo die Destillation beendigt ist. $C^4H^5BaO^2,2SO^3 + BaO,ClO^7 = 2(BaO,SO^3) + C^4H^5O,ClO^7$. Mit überchlorsaurem Kali gelingt die Bereitung nicht; auch nicht mit Weinschwefelsäure, statt ihres Barytsalzes. — Die Vorlage hält den Ester, von einer Schicht Wasser bedeckt. Dieses zieht man, ohne die Vorlage in die Hand zu nehmen, wodurch Explosion erfolgen könnte, mittelst eines am Ende befeuchteten Papierstreifens ab. — Um den Ester gefahrlos aufbewahren zu können, mische man ihn mit absolutem Weingeist, denn das Gemisch von 1 bis 2 Th. absolutem Weingeist mit dem aus 1 Th. weinschwefelsaurem Baryt erhaltenen Ester verpufft nicht. Um daraus wieder den reinen Ester abzuscheiden, fügt man ein gleiches Maafs Wasser hinzu; doch findet hierbei immer Verlust statt, weil das Wasser auf den Ester zersetzend wirkt. Alle Arbeiten sind mit Handschuhen und einer Maske mit dicken Augengläsern vorzunehmen.

Wasserhelle Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von angenehmem Geruch und süfsem, hinterher beifsenden, zimmetartigen Geschmack. Bei 100° zeigt der Ester entweder Verpuffung oder Aufwallen.

Der Ester explodirt heftiger, als jede andere Verbindung, beim Erhitzen, Reiben, Stofsen und oft ohne alle äufserliche Veranlassung. Giefst man das oben erwähnte Gemisch des Esters mit Weingeist in eine Schale, die gleichviel Wasser hält, giefst den meisten wässrigen Weingeist von den niedergefallenen Estertropfen ab, und lässt von diesen den Rest der wässrigen Flüssigkeit auf einem feuchten Filter im Drahtrichter ablaufen, so lässt sich der auf dem Filter bleibende Tropfen durch einen heifsen Körper oder durch den Hammer zur Explosion bringen. Der kleinste Tropfen zerschmettert eine offene Porcellanschale, auf der er liegt, zu Pulver. — Der Ester zersetzt sich nicht beim Aufbewahren unter Wasser; aber er zersetzt sich theilweise bei seiner Abscheidung aus der weingeistigen Lösung durch Wasser. — Weingeistiges Kali zum mit Weingeist gemischten Ester

gefügt, schlägt sogleich unter völliger Zerstörung des Esters viel überchlorsaures Kali nieder.

Der Ester löst sich nicht in Wasser; seine Lösung in einer hinreichenden Menge von Weingeist verbrennt beim Anzünden vollständig, ohne alle Explosion. HARE u. BOYLE.

Salpetrigvinester. C^4H^5O,NO^3.

NAVIER u. GEOFFROY. *Mém. de l'Acad. à Par.* 1742, 515.
SEBASTIANI. De nitro et modo, cum ejus acido ol. naphthae parandi. Erf. 1746, 35.
HENKEL. De naphtha nitri, per ignem elaboranda. Erf. 1761.
BOGUES. *J. Phys.* 1773, Juni, 478.
DEHNE. BLACK. *Crell chem. J.* 1, 44 u. 50.
TIELEBEIN. *Crell Ann.* 1784, 2, 221 u. 312; 1786, 1, 37 u. 150.
V. D. BALLEN. *Crell Ann.* 1787, 1, 531.
WOULFE. PELLETIER. *J. Phys.* 1784, Dec. 21. *J. Phys.* 26, 457.
KUNSEMÜLLER. *Crell Ann.* 1790, 1, 218 u. 312.
DE LASSONE u. CORNETTE. *Mém. Soc. Roy. Par.* 5, 56; auch *Crell Ann.* 1790, 2, 64.
DEYEUX. PROUST. *Ann. Chim.* 22, 144; 42, 231.
BRUGNATELLI. *A. Gehl.* 1, 579.
THÉNARD. *Mém. de la Soc. d'Arcueil* 1, 75 u. 358; Ausz. *N. Gehl.* 4, 18.
BOUILLON LAGRANGE. *Ann. Chim. Phys.* 12, 109; auch *J. Pharm.* 5, 433; auch *N. Tr.* 5, 1, 356.
DUFLOS. *N. Tr.* 6, 2, 136. — *Berl. Jahrb.* 27, 1, 87; 28, 2, 213.
JEAN DUMAS u. POL. BOULLAY. *Ann. Chim. Phys.* 37, 15; auch *J. Pharm.* 14, 113; auch *Schw.* 52. 337 u. 433; auch *Pogg.* 12, 430; auch *N. Tr.* 17, 2, 109.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 30, 142.
EMIL KOPP. *Rev. scientif.* 27, 273; Ausz. *N. J. Pharm.* 11, 320.

Salpetrigsaures Aethyloxyd, salpetrigsaurer Aether, Éther hyponitreux, Éther nitreux, Nitrite d'Oxyde d'Éthyle; sonst: *Salpeternaphtha, Salpeteräther, Éther nitrique.* — Von KUNKEL 1681 zuerst bemerkt, von NAVIER 1742 und SEBASTIANI 1746 wieder entdeckt. DUMAS u. BOULLAY ermittelten seine Zusammensetzung.

Bildung. Beim Einwirken der salpetrigen Säure und auch der Salpetersäure oder Untersalpetersäure auf Weingeist, insofern diese durch einen Theil desselben zu salpetriger Säure reducirt werden. Wegen der noch zweifelhaften Bildung dieses Esters aus Salpetersäure und Brucin s. dieses.

Darstellung. 1. Man mischt in einer starken, gut zu verschliessenden, stark erkälteten Flasche rauchende Salpetersäure mit Weingeist, lässt nach einigen Tagen das entwickelte Gas durch einen Stich in den Stöpsel austreten, und scheidet die Schicht von Ester, welche sich erhoben hat, durch einen Scheidetrichter ab. NAVIER u. BAUMÉ nehmen 2 Th. Salpetersäure auf 3 Th. Weingeist, WALLERIUS gleiche Theile, TIELEBEIN, der jedoch den Ester nicht durch den Trichter, sondern durch Destillation abscheidet, 3 Th. Säure auf 4 Th. Weingeist. — Dies Verfahren ist wegen des leichten Zersprengens der Gefäfse durch Gas- und Dampf-Bildung gefährlich.

2. BLACK lagert in Schichten 2 Th. rauchende Salpetersäure, 1 Th. Wasser und 3 Th. Weingeist über einander, und verfährt übrigens wie bei 1.

3. Man destillirt ein Gemisch aus Salpetersäure und Weingeist. Woulfe destillirt rauchende Säure mit Weingeist über den Helm in eine mit 2, Weingeist enthaltenden Woulfe'schen Flaschen verbundene Vorlage. — Bogues destillirt verdünnte Salpetersäure mit gleichviel Weingeist. — Mitouard 1 Th. rauchende Säure mit 3 Th. Weingeist. — Dehne fügt zu 64 Th. Weingeist, der in einer tubulirten, mit weiter Vorlage versehenen Retorte enthalten ist, in der gröfsten Winterkälte alle 4 Stunden 1 Th. rauchende Salpetersäure, wo erst bei 25 Th. Salpetersäure Aufwallen, jedoch ohne Erhitzung erfolgt; dann fügt er noch täglich zweimal $\frac{1}{2}$ Th. Säure hinzu, bis zusammen 53 Th. Säure verbraucht und 51 Th. Ester übergegangen sind. — Duflos giefst zu 4 Th. in einer Retorte befindlichem 86procentigen Weingeist durch den Tubulus allmälig, innerhalb einer Stunde, 4 Th. concentrirte Salpetersäure, ohne von aufsen zu erwärmen; das nach 48 Stunden in der mit Kältemischung umgebenen Vorlage gesammelte, 4 Th. betragende Destillat wird mit gleichviel Kalkwasser geschüttelt; der sich abscheidende Ester, über seinem halben Gewicht salpetersauren Kalks rectificirt, beträgt $2\frac{1}{2}$ Theil. — Boullay (*Bull. Pharm.* 3, 145) verbindet eine doppelt tubulirte Retorte von 18 Liter Inhalt mit einer Vorlage und mit 2, Kochsalzlösung haltenden, Woulfe'schen Flaschen, befestigt im einen Tubus einen mit Hahn verschliefsbaren kupfernen, und im andern einen gleichen platinenen Trichter, lässt in die auf 60° erwärmte Retorte durch den ersteren 50 Gramm Weingeist von 40° Bm, dann durch letzteren 50 Gramm Salpetersäure von 36° Bm fliefsen, welche unter lebhaftem Aufbrausen fast ganz in Dämpfen übergehen, lässt ungefähr nach $\frac{1}{4}$ Stunde, wenn Alles ruhig geworden ist, eine gleiche Menge der beiden Flüssigkeiten hinein, und so längere Zeit fort. Der meiste Ester befindet sich über den Kochsalzlösungen. Auch Ein Trichter, von Glas oder Platin, reicht hin, worin man den Weingeist mit der Säure kurz vor dem Oeffnen des Hahnes mischt. — Duroziez (*J. Pharm.* 9, 191; auch *Repert.* 16, 251; auch *Mag. Pharm.* 3, 62) mischt in einer Retorte 48 Th. Weingeist von 36° Bm mit 24 Th. Salpetersäure von 32° Bm und zuletzt mit 12 Th. Vitriolöl. Nach 5 Minuten erfolgt von freien Stücken Aufwallen. Das ohne alle äufsere Erhitzung übergehende und 23 Th. betragende Destillat gibt, mit Wasser geschüttelt, 10,5 Th. Ester. — Proust bringt in eine Retorte, die mit leerer Vorlage und 3, Weingeist haltenden Woulfe'schen Flaschen verbunden ist, 3 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. und 4 Th. Weingeist, und erhitzt blofs im Anfang ein wenig; der besonders in der ersten Flasche in den Weingeist übergegangene Ester wird durch verdünnte Kalilauge abgeschieden. — Thénard erhitzt in einer Retorte, welche mit 5, zur Hälfte mit Salzwasser gefüllten und mit Salz und Eis umgebenen Woulfe'schen Flaschen in Verbindung steht, gleiche Theile Weingeist von 35° Bm und Salpetersäure von 32° Bm; so wie die Einwirkung zu lebhaft wird, erkältet Er die Retorte durch Ueberschütten mit Wasser, wobei der Process fortgeht, bis er sich von selbst endigt. Die über dem Salzwasser schwimmenden Esterschichten werden durch den Scheidetrichter abgetrennt. Je weniger die Mischung beträgt, desto besser gelingt die Arbeit wegen der leichtern Abkühlung; so liefern 200 Gramm Weingeist von 40° Bm mit 200 Gramm Salpetersäure 45 bis 50 gereinigten Ester. Dumas u. Boullay. — Laplanche leitet die aus 2 Th. Salpeter und 1 Th. Vitriolöl durch Erhitzen in einer Retorte entwickelten salpetersauren und salpetrigsauren Dämpfe in eine Kugel, die 1 Th. Weingeist enthält, und noch mit einer Flasche verbunden ist, und rectificirt die in die letzte Flasche übergegangene Flüssigkeit.

4. Man destillirt Weingeist mit Schwefelsäure und einem salpetersauren Salze. — Der so bereitete Ester kann Vináther halten. — Bucholz (*A. Tr.* 14, 2, 130) destillirt von 16 Th. Weingeist 8 Th. Salpeter und 5 Th. Vitriolöl 12 Theile ab, und scheidet aus dem Destillate durch Kalkwasser den Ester. — Pedroni (*Compt. rend.* 17, 769; auch *J. pr. Chem.* 30, 375) erhitzt 9 Th. Weingeist mit 11 Th. krystallisirtem salpetersauren Ammoniak und 8 Th. Vitriolöl; die Destillation erfolgt ganz ruhig.

5. Man fügt zum Gemisch aus Weingeist und Salpetersäure eine desoxydirende Materie, so dass die Säure durch diese, und

nicht durch einen Theil des Weingeists zu salpetriger Säure reducirt wird. — Brugnatelli fügt in einer tubulirten Retorte zu 1 Th. Zucker und 2 Th. Weingeist 3 Th. rauchende Salpetersäure, wo die Masse von selbst siedet, und ein sehr guter Ester übergeht. — Laudet (*Bull. Pharm.* 6, 218) stellt 1 Th. Pulver von arabisch Gummi, 4 Th. Weingeist von 36° Bm und 4 Th. Salpetersäure von 34° Bm in einem lose verschlossenen Kolben unter öfterem Schütteln 24 Stunden lang hin, versieht diesen mit einem Schenkelrohr, welches in eine mit Kältemischung umgebene Flasche leitet, und erwärmt gelinde bis zum anfangenden Kochen, bis $2^2/_3$ Th. Destillat verdichtet sind, aus welchem sich $1^1/_3$ Th. Ester scheiden lassen. Weingeist von 40° Bm liefert weniger Ester. Nach Vallée u. Boullay (*Bull. Pharm.* 6, 218) erhält man bei diesem Verfahren blofs 1 Th. Ester von 4 Th. Weingeist, und bei Hinweglassung des Gummis gerade mehr, nämlich $1^1/_4$ Theil; durch den Gummizusatz wird nach Denselben blofs die Einwirkung der Säure erlangsamt, aber die Estererzeugung keineswegs vermehrt. — E. Kopp bringt gleiche Maafse Weingeist und Salpetersäure mit der Feile oder den Schnitzeln von Kupfer in einen Destillirapparat. Die Einwirkung wird selbst bei grofsen Mengen niemals stürmisch, und die Destillation beendigt sich fast ohne alle Erwärmung von aufsen. Der Dampf, zuerst durch eine Flasche voll Wasser geleitet, dann durch eine lange Chlorcalciumröhre, verdichtet sich in der mit Kältemischung umgebenen Vorlage als ganz reiner Salpetrigvinester, frei von Aldehyd, und sich daher nicht mit Kali bräunend.

6. Man lässt unmittelbar salpetrige oder Untersalpeter-Säure auf den Weingeist einwirken. — Beim Mischen der durch Destillation des salpetersauren Bleioxyds erhaltenen Untersalpetersäure mit Weingeist bildet sich sogleich Salpetrigvinester. Gay-Lussac. — Bouillon Lagrange mischt gleiche Theile Weingeist von 40° Bm und Salpetersäure von 36° Bm, und leitet in dieses Gemisch durch den Tubulus der Retorte Salpetergas, aus Salpetersäure und Kupfer entwickelt. Nach $1^1/_2$ Stunden erhitzt sich die Flüssigkeit bis zum Kochen, welches $^1/_2$ Stunde dauert; man leitet die Dämpfe in erkältete und Salzwasser haltende Woulfe'sche Flaschen; der in denselben gesammelte Ester beträgt $^3/_8$ des angewendeten Gemisches. — Liebig erwärmt in einer geräumigen Retorte im Wasserbade 1 Th. Stärkmehl mit 10 Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und leitet die sich daraus entwickelnden salpetrigen Dämpfe durch ein Knierohr bis auf den Boden einer Woulfe'schen Flasche, welche ein kaltes Gemisch von 2 Th. 85procentigem Weingeist und 1 Th. Wasser hält. Aus der zweiten Mündung der Flasche wird der Esterdampf durch ein 3 Fufs langes, mit feuchtem Papier abgekühltes Rohr in eine stark erkältete Vorlage geleitet. Die eintretenden salpetrigen Dämpfe bilden sogleich Salpetrigvinester, welcher sehr reichlich in einem anhaltenden Strome überdestillirt. Alle Erhitzung des Weingeists ist durch Abkühlen der Woulfe'schen Flasche sorgfältig zu hindern, sonst kommt er in das heftigste Sieden und liefert dann keinen Ester mehr. Das Destillat wird durch Wasser vom Weingeist, dann durch Chlorcalcium vom Wasser befreit. Es ist völlig frei von Aldehyd, welches in den auf andere Weise bereiteten Esterarten vorzukommen pflegt. [Sollte durch das Chlorcalcium kein Chlorvinafer gebildet sein? Es würde sich hierdurch der niedrige Siedpunct des auf diese Weise erhaltenen Esters erklären.]

7. Man lässt im Destillirapparat ein Gemisch von Weingeist und Vitriolöl auf salpetrigsaures Kali kalt einwirken. — Proust wendet hierzu Salpeter an, durch längeres Schmelzen gröfstentheils in salpetrigsaures Kali verwandelt. — Wenn man salpetrigsaures Kali oder Natron mit Weingeist und verdünnter Schwefelsäure destillirt, oder in einer starken gut verschlossenen und mit Eis umgebenen Flasche hinstellt (nach Darstellung 1), so erhält man nach Hare (*Phil. Mag. J.* 15, 488; auch *J. pr. Chem.* 19, 181) einen Ester, den Er vom gewöhnlichen Salpetrigvinester für verschieden hält. Derselbe siedet bei 18,3°, zischt daher in Berührung mit der Zunge oder dem Finger, wie Wasser an einem glühenden Eisen, und bewirkt bei seinem freiwilligen Verdunsten eine Kälte von —9 bis —18°. Nach dem Erwärmen bis zum Sie-

den an einen kühleren Ort gestellt, siedet er einige Zeit fort, wohl wegen theilweiser Zersetzung, bei welcher ein permanentes Gas entsteht. Bei seiner Rectification über Kalk lässt er bei diesem ein Oel zurück, durch Aether ausziehbar, und beim Verdunsten desselben zurückbleibend. [Diese wenigen von diesem Ester angegebenen Verhältnisse beweisen um so weniger eine *wesentliche* Verschiedenheit vom gewöhnlichen Salpetrigvinester, als LIEBIG bei diesem den Siedpunct selbst noch niedriger gefunden hat.]

Als RITTER (*Scher. J.* 3, 36) 3 Th. Weingeist mit 3 Th. Vitriolöl, 6 Th. Salpeter und 2 Th. Braunstein destillirte, so ging nach dem Ester, als der Rückstand in der Retorte trocken wurde, eine Flüssigkeit über, aus welcher Wasser ein besonderes Oel niederschlug, das dickflüssig und schwerer als Wasser war, unangenehm beifsend roch, auf der Zunge stark und anhaltend biss, und sich nur wenig in Wasser löslich zeigte. [Oxalvinester?]

Reinigung. Der nach einer dieser Weisen erhaltene Salpetrigvinester kann enthalten: Wasser, Weingeist, salpetrige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Essigvinester, Aldehyd (in welchem Falle er weingeistiges Kali dunkelbraun färbt, LIEBIG), Vinäther (bei Anwendung von Vitriolöl) und vielleicht auch Blausäure (IV, 565). — Der Weingeist wird durch Schütteln mit Wasser oder wässrigem Kali entzogen, worüber sich der Ester erhebt. — Die freien Säuren lassen sich durch Schütteln mit Kalilauge entziehen, worauf man den Ester hiervon scheidet und rectificirt; oder nach THÉNARD durch häufiges Schütteln mit Kalkpulver (welches zugleich das Wasser aufnimmt), bis die Lackmus-röthende Wirkung aufhört, worauf man blofs zu decanthiren braucht. — Aufserdem dient Chlorcalcium, welches jedoch Chlorvinafer bilden kann, zur Entwässerung. — Ueber eine geeignete Entfernung von Aldehyd (etwa durch Kali, welches aber auch leicht Ester zerstören kann), Essigvinester und Vinäther findet sich nichts angegeben.

Eigenschaften. Blassgelb. Nach COUERBE rührt diese Farbe von einem beigemischten Oele her, was sich durch wiederholte Destillation über Zucker entfernen lässt. Spec. Gew. 0,886 bei + 4°, DUMAS u. BOULLAY; 0,947 bei 15°, LIEBIG. Siedet bei 0,758 Met. Druck bei 21°, THÉNARD; siedet bei 16,4°, LIEBIG; erzeugt beim Verdunsten an der Luft starke Kälte, THÉNARD, so dass, wenn man ihn auf ein gleiches Maafs Wasser giefst, und mit dem Munde schwach darauf bläst, sämmtliches Wasser gefriert. LIEBIG. Dampfdichte = 2,627, DUMAS u. BOULLAY. — Riecht durchdringend ätherartig, nach LIEBIG sehr angenehm nach Aepfeln und Ungarwein; nimmt beim Einathmen den Kopf stark ein; schmeckt eigenthümlich stechend.

			DUMAS u. BOULLAY	THÉNARD früher	THÉNARD später		Maafs	Dichte
4 C	24	32,00	32,69	39,27	28,65	C-Dampf	4	1,6640
N	14	18,66	19,00	16,41	14,49	N-Gas	1	0,9706
5 H	5	6,67	6,85	9,59	8,54	H-Gas	5	0.3465
4 O	32	42,67	41,46	34,73	48,32	O-Gas	2	2,2186
C^4H^5O,NO^3	75	100,00	100,00	100,00	100,00	Ester-Dampf	2	5,1997
							1	2,5998

Zersetzungen. 1. Durch längeres Stehen in gefüllten verstopften und in lufthaltenden Flaschen, dessgleichen schneller durch Destillation wird der Ester sauer. THÉNARD. Man nimmt an, seine gebundene salpetrige Säure werde zu freier Salpetersäure; nach MONHEIM (*Repert.* 11, 56; *Br. Arch.* 19, 122) dagegen rührt das Sauerwerden blofs von verschluckt gewesenem Salpetergas her, welches sich durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft in Salpetersäure verwandle; wenn man daher den *Spiritus Nitri*

dulcis (Gemisch von Salpetrigvinester und Weingeist) längere Zeit mit Luft in Berührung stehen lasse, oder damit schüttele, bis er keinen Sauerstoff mehr aufnimmt, dann durch Abziehen über Bittererde von der erzeugten Säure befreie, so werde er hinterher nicht mehr sauer. Nach STOLTZE (*Berl. Jahrb.* 24, 2, 237) säuert sich auch ein solcher nach MONHEIM's Weise behandelter *Spiritus Nitri dulcis*, jedoch immer schwächer, je öfter man ihn der Luft aussetzt, und durch Bittererde entsäuert, weil hiermit allmälig aller Ester zerstört wird. Nach FLASHOFF (*Br. Arch.* 1, 213; 4, 253; 7, 61) wird der *Spiritus Nitri dulcis* durch mehrtägiges Zusammenstellen mit 1/2 Th. Braunsteinpulver, dessen Sauerstoff den der Luft zu vertreten hat, und Abziehen über Bittererde haltbar. Allein nach DUFLOS (*Berl. Jahrb.* 27, 1, 87) wird auch dieser *Spiritus* sauer, wofern er nicht durch Abziehen über Chlorcalcium entwässert ist. — Diese Entwässerung durch Chlorcalcium empfahl auch BRAUN (*Mag. Pharm.* 33, 55); aber GEIGER (ebendas.) vermuthete schon, dass hierdurch ein Theil des Salpetrigvinesters in Chlorvinafer verwandelt werde, was auch SCHMIDT (*Mag. Pharm.* 36, 89) und DUFLOS (*Br. Arch.* 36, 279; 38, 157) fanden, daher SCHMIDT den *Spiritus* mit gepulvertem kohlensauren Kali in einer geräumigen Flasche schüttelt, dann über stark getrockneten weifsen Bolus rectificirt, wodurch ein in verschlossenen vollen Flaschen im Kühlen haltbarer *Spiritus* erhalten wird, während DUFLOS den rohen *Spiritus* zuerst durch staubiges Kalkhydrat entsäuert, hierauf durch Destillation über salpetersauren Kalk oder besser über kohlensaures Kali entwässert. Dieser *Spiritus* hält sich nach DUFLOS Jahre lang, und röthet nicht Lackmuspapier, aufser bei Zusatz von Wasser, welches zersetzend wirke. [Vielleicht ist schon freie Säure vorhanden, welche aber erst bei Wasserzusatz ihre Reaction auf Lackmus äufsert (I, 112 bis 113). In diesem Falle ist es noch nicht gelungen, und vielleicht nicht möglich, einen haltbaren *Spiritus Nitri dulcis* darzustellen.] vgl. noch RIEGEL und WINCKLER (*Jahrb. prakt. Pharm.* 3, 71).

2. 41,5 Gramm Ester, durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, liefern *a.* 0,3 Gr. Kohle im Anfang der Röhre; — *b.* 0,5 Gr. dickes Oel im Anfang der Röhre; — *c.* 6,48 Gr. braunes, aus Wasser, Blausäure, kohlensaurem Ammoniak und wenig Oel bestehendes Destillat; — *d.* 0,7 Gr. Kohlensäure; — und *e.* 29,9 Gr. oder (bei 18° C. und 0,758 Meter Luftdruck) 33,01 Liter Gas, welches aus Stickgas, Salpetergas, Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas gemengt ist. Der Verlust beträgt 3,57 Gr. THÉNARD. — Leitet man den Dampf durch eine mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so entsteht bei 400° Stickoxydgas; aber bei stärkerer Hitze bildet sich Wasser; Sumpfgas, Kohlenoxyd, Blausäure, Ammoniak und Kohle. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 29, 287). — 100 Th. Ester, durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte Porcellanröhre geleitet, liefern, wenn diese weifs glüht, 5,3 Th. Blausäure und 1,9 Th. Ammoniak, wenn sie dunkelroth glüht, 3,64 Th. Blausäure und 2,24 Th. Ammoniak; ist die Röhre mit Platinschwamm gefüllt, so beträgt die erzeugte Blausäure zwischen 3,62 und 4,0 Th. und das Ammoniak zwischen 6,12 und 8,51 Th.; und wenn die Röhre mit Kohle gefüllt ist, so erhält man blofs 0,41 bis 1,11 Th. Blausäure und 4,96 bis 4,55 Th. Ammoniak. SOBRERO (*N. J. Pharm.* 7, 448; auch *J. pr. Chem.* 36, 16).

3. Der Ester, an der Luft entzündet, verbrennt mit heller weifser Flamme. In der Lampe ohne Flamme (I, 482, 5) verbrennt der Salpetrigvinester so leicht wie Aether, so dass das Glühen leicht in flammendes Verbrennen übergeht, und entwickelt, aufser Stickoxydgas, Dämpfe, die noch erstickender und widriger riechen, als

beim Aether, und vorzüglich Essigsäure und eine, Metall reducirende, harzähnliche Materie enthalten. DANIELL u. PHILLIPS (*Gilb.* 75, 105). Ein Theil der harzartigen Materie überzieht den kälteren Theil der Spirale; ein gröfserer setzt sich hierauf im Helme ab, mit dem man die Glühlampe bedeckt; in diesem verdichtet sich zugleich, mit der harzartigen Materie beladen, Essigsäure. Diese, durch Abdestilliren eines Drittels vom unzersetzt gebliebenen Ester befreit, stellt eine hellgelbe saure Flüssigkeit dar, die sich wie Lampensäure verhält, das essigsaure Quecksilberoxyd zu Oxydulsalz reducirt, und, nach dem Neutralisiren mit Kali, behutsam abgedampft, viel harzähnliche Materie absetzt. Die *harzähnliche Materie* (*Hydrocarburet of Azote*) ist hellgelb, anfangs zähe, nach dem Trocknen spröde, und schmeckt bitter, herb und widrig. Sie enthält nach FARADAY u. DANIELL (*Gilb.* 75, 106) 49,38 Proc. C, 26,87 N und 23,75 H [kein O?], und ist also C^4NH^{11} = C^4H^8,NH^3 [unwahrscheinlich]. Sie röthet Curcuma, riecht beim Erhitzen ammoniakalisch, verbrennt sehr leicht mit Zischen und Funkensprühen [also vielleicht eine Nitro-Verbindung], eine aufgeblähte Kohle lassend; sie reducirt, in gelöstem Zustande, das Silber und Gold aus deren Salzen; veranlasst, mit wässrigem Zweifachchlorplatin allmälig erhitzt, eine Art Explosion, wodurch die Flüssigkeit zum Theil herausgeschleudert, und sowohl metallisches Platin, als ein schwarzes Pulver gefällt wird, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen mit Flamme explodirt, und metallisches Platin lässt. DANIELL u. PHILLIPS. — In BÖTTGER's Glühlampe (IV, 533), deren Amianthdocht man nicht zu sehr ausspreizen darf, damit das Glühen nicht in Entflammung übergehe, erhält man ebenfalls eine gelbweifse harzähnliche Materie im Helm abgesetzt, und ein wasserhelles, stark Lackmus röthendes Destillat, welches nach Lampensäure und zugleich nach Salpetrigvinester riecht, sich beim Erhitzen mit Vitriolöl nur blassgelb färbt, und welches folgende Reductionen bewirkt: Es reducirt bei anhaltendem Kochen das Quecksilberoxyd gröfstentheils zu Metall und löst ein wenig als Oxydul; es fällt beim Kochen mit Aetzsublimatlösung Kalomel und wenig Metall; es fällt beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd alles Silber metallisch; eben so fällt es aus Chlorgold das Metall in sehr fein vertheiltem Zustande, ohne Vergoldung des Gefäfses; aber das Zweifachchlorplatin reducirt es nicht beim Kochen, auch nicht bei Zusatz von wenig Ammoniak. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 336; auch *N. Br. Arch.* 13, 273). — In der Amianthglühlampe, auf deren Docht man Chromsäure streut, verhält sich der Salpetrigvinester ähnlich, wie der Weingeist (IV, 584, unten). BÖTTGER.

4. Mit Vitriolöl braust der Ester heftig auf. BRUGNATELLI.

5. Mit Quecksilberoxyd 4 Jahre lang hingestellt, gibt er Metall und einige Krystalle, wohl von salpetersaurem Quecksilberoxydul. N. E. HENRY.

6. Durch Hydrothion-Ammoniak wird der Ester unter heftiger Einwirkung schon in zwei Minuten völlig in Weingeist, Ammoniak, Wasser und Schwefel zersetzt. E. KOPP. $C^4NH^5O^4 + 6(NH^3,HS) = C^4H^6O^2 + 7NH^3 + 2HO + 6S$. Die vom niedergefallenen Schwefel getrennte sehr ammoniakalische Flüssigkeit, mit Salzsäure neutralisirt, liefert bei der Destillation Weingeist von sehr schwach knoblauchartigem Geruch, und lässt reinen Salmiak. E. KOPP.

7. Das Gemisch des Esters mit weingeistigem Kali (welches sich bei Abwesenheit von Aldehyd nicht bräunt, LIEBIG) setzt bald essigsaures Kali (von beigemischtem Essigvinester), und dann salpetrigsaures Kali ab. Auch beim Schütteln des Esters mit wässrigem Kali bilden sich diese zwei Salze, unter Entwicklung eines ätherisch riechenden, Stickoxyd haltenden, Gases. THÉNARD. — Auch Bittererde, Eisenoxydoxydul, Eisen und Kupfer, mit dem Ester 4 Jahre lang verschlossen hingestellt, entziehen ihm die Säure. Phosphor löst sich in dieser

Zeit als Phosphorsäure auf, und Schwefel als Schwefelsäure. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 119).

8. Bei der Destillation über Chlorcalcium verwandelt sich ein Theil des Salpetrigvinesters in Chlorvinafer. DUFLOS (*Br. Arch.* 38, 157). $C^4H^5O,NO^3 + CaCl = C^4H^5Cl + CaO,NO^3$.

Verbindungen. Der Salpetrigvinester löst sich in 48 Th. *Wasser*, jedoch unter Freiwerden von Essigsäure und salpetriger Säure, besonders, wenn das Wasser erwärmt ist. THÉNARD.

Ester von 0,909 spec. Gew. löst $^1/_{20}$ *Schwefel*; die Lösung hat die Farbe des Esters, den Geruch und Geschmack nach Hydrothion, schwärzt Bleisalze, und wird nicht durch Wasser gefällt. FAVRE (*A. Gehl.* 4, 228).

Er mischt sich mit *Weingeist* nach jedem Verhältnisse, und bildet mit ihm den *versüfsten Salpetergeist*, *Spiritus Nitri dulcis.* Wasser, wässriges neutrales tartersaures Kali, FUNCKE (*Br. Arch.* 4, 265), und andere wässrige Lösungen scheiden den Ester verschieden vollständig aus dieser Verbindung, aber, nach LAUDET, nicht gesättigte Kochsalzlösung.

Er mischt sich mit *Eisessig*, mit *Vinäther* und mit andern ätherartigen Flüssigkeiten.

Salpetervinester. C^4H^5O,NO^5.

MILLON (1843). *N. Ann. Chim. Phys.* 8, 233; auch *J. pr. Chem.* 30, 370.

Salpetersaures Aethyloxyd, Éther nitrique, Nitrate d'Oxyde d'Éthyle.

Bildet sich beim Einwirken von Salpetersäure auf den Weingeist, wofern die durch die oxydirende Wirkung der Säure auf den Weingeist sich bildende salpetrige Säure durch Gegenwart von Harnstoff fortwährend, so wie sie sich bildet, beseitigt wird. (IV, 292, 4). Dieser Zusatz von salpetersaurem Harnstoff bewirkt, dass die Destillation auf offenem Feuer ruhig vor sich geht, und blofs Salpetervinester, Weingeist und Wasser als Destillat liefert. Hält die Salpetersäure Chlor, oder wird sie im Uebermaafs, z. B. zu gleichen Maafsen mit dem Weingeist angewendet, so ist der Harnstoff ohne Nutzen.

Darstellung. Man destillirt 60 bis 75 Gramm Weingeist von 35° Bm mit eben so viel Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. (oder, was ungefähr dasselbe ist, 2 Maafs Weingeist mit 1 M. Salpetersäure) und mit 1 bis 2 Gramm salpetersaurem Harnstoff bei gelinder Wärme, und wechselt die Vorlage, sobald statt des wässrigen Weingeists der sich durch seinen Geruch zu erkennen gebende Salpetervinester übergeht, welcher anfangs in dem noch übergehenden Weingeist gelöst bleibt, bis er später immer reiner kommt, und sich als eine besondere Schicht unter diese Lösung begibt. Man hört mit der Destillation auf, sobald der Rückstand nur noch $^1/_8$ des ursprünglichen Gemisches beträgt. Dieser Rückstand hält noch den meisten salpetersauren Harnstoff im unzersetzten Zustande, und setzt ihn beim Erkalten in farblosen Krystallen ab, auch wenn stark gefärbter angewendet wurde, und hierauf gründet sich die Reinigung des Harnstoffs (IV, 290, oben). Fährt man aber fort, den Rückstand zu erhitzen, so entwickeln sich unter heftigem Aufbrausen die gewöhnlichen Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Weingeist. — Der erhaltene Ester wird mit wässrigem Kali, dann mit Wasser gewaschen, hierauf 2 Tage lang mit Chlorcalciumstücken zusammengestellt, davon abgegossen und rectificirt.

Eigenschaften. Flüssig, von 1,112 spec. Gew. bei 17°, bei 85° siedend, angenehm, vom Salpetrigvinester verschieden riechend, und von sehr süfsem, hinterher bitterlichen Geschmack.

			Millon.
5 C	24	26,37	26,55
N	14	15,38	15,17
5 H	5	5,50	5,80
6 O	48	52,75	52,48
C^4H^5O,NO^5	91	100,00	100,00

Zersetzungen. Der Ester verbrennt beim Anzünden mit weifser Flamme. Sucht man sein spec. Gew. nach der Weise von Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 33, 141) zu bestimmen, und die Spitze der Glaskugel, nachdem sich der Ester in Dampf verwandelt hat, der ein wenig über den Siedpunct erhitzt ist, mit der Löthrohrflamme zuzuschmelzen, so verpufft er heftig, unter Zerschmetterumg der Glaskugel. Wird die Kugel dagegen mit minder heifsem Esterdampf gefüllt, so lässt sich dieser ohne alle Explosion entflammen. — Chlor und concentrirte Salpetersäure zerstören den Ester; ebenso Salzsäure unter Bildung von Königswasser. — Vitriolöl vermag $^1/_4$ Th. Ester, wenn man ihn allmälig zufügt, anfangs ohne besondere Erscheinung aufzunehmen, aber die Lösung entwickelt in einigen Augenblicken salpetrige Dämpfe, hierauf unter Wärmeentwicklung Stickoxydgas, und schwärzt sich unter Zerstörung sämmtlichen Esters. — Concentrirtes wässriges Kali ist ohne Wirkung, aber weingeistiges zersetzt den Ester schon bei Mittelwärme unter Abscheidung von Salpeterkrystallen. Millon.

Ein Gemisch von Salpetervinester und ammoniakalischem Weingeist erhitzt sich beim Durchleiten von Hydrothiongas auf 35 bis 40°, verdunkelt sich, setzt Nadeln von Schwefel ab, welche rasch zunehmen, und liefert nach der Trennung vom Schwefel bei der Destillation Ammoniak und Mercaptan, während blofs Spuren von salpetersaurem Ammoniak bleiben. $C^4NH^5O^6 + 10\,HS = C^4H^6S^2 + NH^3 + 6\,HO + 8\,S$. E. Kopp (*Revue scientific.* 27, 273; Ausz. *N. J. Pharm.* 11, 321).

Verbindungen. Der Salpetervinester löst sich durchaus nicht in Wasser.

Er löst *Iod* mit violetter Farbe.

Er mischt sich nach allen Verhältnissen mit *Weingeist*, daraus durch wenig Wasser fällbar. Millon.

Halb-Kieselvinester. $2\,C^4H^5O,SiO^2$.

Ebelmen. *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 144; auch *Ann. Pharm.* 57, 331; auch *J. pr. Chim.* 37, 357; Ausz. *Compt. rend.* 19, 398; auch *N. J. Pharm.* 6, 262; auch *J. pr. Chim.* 33, 417.

Einfach-kieselsaures Aethyloxyd, Protosilicate éthylique. — Alle 3 Arten von Kieselvinester wurden 1844 von Ebelmen entdeckt.

Bildung. Absoluter Weingeist, allmälig zu Chlorsilicium gefügt, entwickelt mit Heftigkeit und unter starker Temperatur*erniedrigung* salzsaures Gas, bis der Weingeist etwas mehr beträgt, als das Chlorsilicium; hierauf entwickelt das Gemisch bei weiterem Weingeistzusatz kein Gas mehr, und erhitzt sich. Fügt man umgekehrt das

Chlorsilicium behutsam zum Weingeist, so erfolgt anfangs Erhitzung, und bei weiterem Zusatz von Chlorsilicium Erkältung. Bei der Destillation eines solchen Gemisches geht zwischen 160 und 180° der Halb-Kieselvinester über, und es bleibt ein geringer Rückstand, der um so weniger beträgt, je wasserfreier der angewandte Weingeist war; dieser Rückstand lässt bei stärkerem Erhitzen zwischen 180 und 300° ein Gemisch von Halb- und von Einfach-Kieselvinester übergehen, worin letzterer immer überwiegender wird, so dass zwischen 300 und 350° fast blofs noch Einfach-Kieselvinester erhalten wird. Gleichung für die Bildung des Halb-Kieselvinesters: $2\,C^4H^6O^2 + SiCl^2 = 2\,C^4H^5O,SiO^2 + 2\,HCl$. Also kommen bei dieser Bildung 2 At. oder 92 Th. Weingeist auf 1 At. oder 85,8 Th. Chlorsilicium. Hat man anfangs weniger Weingeist zum Chlorsilicium gefügt, so entwickelt sich blofs Salzsäure; aber bei mehr Weingeist entsteht auch Chlorvinafer [durch die Wirkung der gebildeten Salzsäure auf den überschüssigen Weingeist].

Darstellung. Man fügt allmälig zu 86 Th. Chlorsilicium etwas über 92 Th. absoluten Weingeist, destillirt das Gemisch in einer mit Thermometer versehenen Retorte, wobei sich viel salzsaures Gas entwickelt, und fängt das zwischen 160 und 180° Uebergehende besonders auf. (Der Rückstand liefert bei weiterer Destillation den folgenden Einfach-Kieselvinester.) Das Destillat, welches etwas sauer und daher mit einigen Tropfen Weingeist zu versetzen ist, wird 3mal gebrochen destillirt, bis es einen stetigen Siedpunct von 165 bis 166° erhalten hat.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, von 0,933 spec. Gew. bei 20°; siedet bei 165 bis 166°; Dampfdichte 7,32. Riecht durchdringend ätherisch, schmeckt stark pfefferartig. Neutral gegen Pflanzenfarben.

			Ebelmen.		Maafs.	Dampfdichte.
8 C	48	45,72	45,77	C-Dampf	8	3,3280
10 H	10	9,52	9,66	H-Gas	10	0,6930
Si	15	14,29	15,52	Si-Dampf?	1	1,0400
4 O	32	30,47	29,05	O-Gas	2	2,2186
$2C^4H^5O,SiO^2$	105	100,00	100,00	Ester-Dampf	1	7,2796

Zersetzungen. 1. Der Ester, in eine glühende Platinschale geschüttet, verbrennt mit glänzender Flamme, unter Bildung eines weifsen höchst feinen Staubes von Kieselerde, welcher nicht in Kali löslich ist. — 2. Er wird durch Chlor rasch zersetzt, unter Bildung chlorhaltender Producte. — 3. Mit Vitriolöl gemischt, setzt er Kieselerde ab, und scheint Weinschwefelsäure zu bilden. — 4. In einer Platinschale mit Flusssäuredampf in Berührung, verschwindet er rasch unter Entwicklung von Fluorsiliciumgas. Aus seiner Lösung in weingeistigem Kali schlagen Säuren Kieselgallerte nieder. — 5. Seine Lösung in mit Ammoniakgas gesättigtem Weingeist von 36° Bm. erstarrt nach einiger Zeit durch Ausscheidung von Kieselerde. — 6. Durch Wasser, auf dem er wie ein Oel herumschwimmt ohne sich zu lösen, wird er sehr langsam in Weingeist und Kieselgallerte zersetzt. An der Luft verwandelt sich der Ester in Monaten unter Aushauchen eines Weingeistgeruches in eine durchsichtige harte, dem Hyalith ähnliche Masse von amorpher Kieselerde; hält

der Ester etwas Chlorsilicium (indem man bei seiner Bereitung etwas zu wenig Weingeist anwandte), so erscheint die sich an der Luft bildende Kieselerde nach dem Austrocknen gleich dem Hydrophan, stark an der Zunge klebend und undurchsichtig, aber nach jedesmaligem Tränken mit Wasser durchsichtig. — Durch wenig Wasser wird der Halb-Kieselvinester in Einfach-Kieselvinester und Weingeist zersetzt. $2C^4H^5O,SiO^2+HO=C^4H^5O,SiO^2+C^4H^6O^2$. Man muss zu diesem Zwecke den Halbkieselvinester mit Weingeist mischen, der etwas Wasser hält, und das klare Gemisch destilliren; nachdem der Weingeist verdampft ist, steigt der Siedpunct schnell auf 350°, und Einfach-Kieselvinester geht über.

Verbindungen. Der Ester mischt sich mit *Aether* mit *Weingeist* nach allen Verhältnissen, und lässt sich aus diesem durch Wasser scheiden. Ebelmen.

Einfach-Kieselvinester. C^4H^5O,SiO^2.

Ebelmen. *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 149.

Zweifach-kieselsaures Aethyloxyd, Bisilicate éthylique.

Bildung. Vgl. Bildung des Halb-Kieselvinesters (IV, 767). Es ist zur Erzeugung dieser Verbindung aufser Weingeist und Chlorsilicium etwas Wasser nöthig, und zwar 1 At. (85,8 Th.) Chlorsilicium, 1 At. (46 Th.) Weingeist und 1 At. (9 Th.) Wasser. $C^4H^6O^2+SiCl^2+HO=C^4H^5O,SiO^2+2HCl$. Bei weniger Wasser entsteht zugleich Halb-Kieselvinester. — Durch wenig Wasser geht der Halb- in Einfach-Kieselvinester über (oben).

Darstellung. Man mischt allmälig 86 Th. Chlorsilicium mit 55 Th. 85procentigem Weingeist, wobei sich salzsaures Gas entwickelt, und destillirt das klare Gemisch in einer mit Thermometer versehenen Retorte. Das wenige unter 350° erhaltene Destillat ist ein Gemisch von Halb- und Einfach-Kieselvinester; hierauf geht von 350° an bei gewechselter Vorlage fast blofs Einfach-Kieselvinester über und es bleibt nur wenig, fast farblose, aufgeblähte Kieselerde. Das über 350° Uebergegangene wird bis zur Trockne rectificirt unter Wechseln der Vorlage, sobald der Siedpunct auf 350° gestiegen ist; das von 350° an erhaltene Destillat ist der reine Einfach-Kieselvinester.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, weit weniger beweglich, als der Halb-Kieselvinester; von 1,079 spec. Gew. bei 24°; siedet stetig bei 350° und zeigt nur einen schwachen Geruch und einen von dem des Halb-Kieselvinesters ganz verschiedenen Geschmack.

			Ebelmen
4 C	24	35,30	36,30
5 H	5	7,35	7,75
O	8	11,76	12,00
SiO^2	31	45,59	43,95
C^4H^5O,SiO^2	68	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Der Ester bedarf zur Entflammung einer viel stärkeren Erhitzung, als der Halb-Kieselvinester. — 2. Er wird durch Wasser, ohne sich zu lösen, sehr langsam in Weingeist und

Kieselerde zersetzt. Erfolgt die Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft, so zeigt sich die zurückbleibende Kieselerde in denselben Zuständen von Hyalith und Hydrophan, wie sie (IV, 768 bis 769) beschrieben sind. Durch sehr wenig Wasser wird der Einfach-Kieselvinester in Zweifach-Kieselvinester verwandelt (IV, 769).

Verbindungen. Der Ester mischt sich mit *Aether* und *Weingeist* nach allen Verhältnissen. Ebelmen.

Zweifach-Kieselvinester. $C^4H^5O, 2\,SiO^2$.

Ebelmen (1846). *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 152.

Vierfach-kieselsaures Aethyloxyd, Quadrisilicate éthylique.

Man fügt zum Einfach-Kieselvinester, oder zu dem zwischen 180 und 300° übergegangenen Gemisch von Halb- und von Einfach-Kieselvinester (IV, 768) ein wenig, wasserhaltigen Weingeist (lieber etwas zu wenig, als zu viel), und destillirt das Gemisch bei steigender Hitze. Nachdem bei 360° und darüber Einfach-Kieselvinester übergegangen ist, erhitzt man noch etwas weiter, bis der Rückstand dicklich wird, so dass die Dampfblasen schwierig aufsteigen. Dieser Rückstand ist der Zweifach-Kieselvinester. Bei zu schwachem Erhitzen bleibt ihm etwas Einfach-Kieselvinester beigemischt, bei zu starkem mengt sich ihm etwas freie Kieselerde bei; da die Hitze so schwierig zu treffen ist, so bereite man blofs 3 bis 4 Gramme auf einmal.

Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einem gelblichen durchsichtigen Glase von muschligem Bruche, welches sich bei 100° kaum etwas erweicht, aber bei stärkerer Hitze schmilzt, und bei noch stärkerer unter Aufschäumen in verdampfenden Einfach-Kieselvinester und zurückbleibende Kieselerde zerfällt. — In Weingeist, Aether und in Halb- und Einfach-Kieselvinester löslich. Ebelmen.

			Ebelmen
4 C	24	24,24	24,7
5 H	5	5,05	5,1
O	8	8,08	8,3
2 SiO^2	62	62,63	61,9
$C^4H^5O, 2\,SiO^2$	99	100,00	100,0

Hält der Zweifach-Kieselvinester etwa Einfach-Kieselvinester beigemischt, so ist er bei Mittelwärme weich und fadenziehend. Ebelmen.

Wein-Arsensäure?

Felix d'Arcet. *J. Chim. med.* 12, 11; auch *Ann. Pharm.* 19, 202.

Indem man die Arsensäure auf ähnliche Weise mit Weingeist u. s. w. behandelt, wie die Phosphorsäure bei Darstellung des weinphosphorsauren Baryts (IV, 710), erhält man ein Barytsalz, welches 54,6 Proc. arsensauren Baryt oder 27,20 Proc. Ba, 15,31 As, 19,21 C, 3,33 H und 34,95 O hält. Aus dieser Analyse gewinnt d'Arcet mittelst einer unrichtigen Berechnung des Arsens und Sauerstoffs die unwahrscheinliche Formel (nach den Atomgewichten des Handbuchs): $BaO, C^8H^{10}O^2, AsO^5$. — Die Analyse gibt vielmehr die Atomzahlen: $2\,BaO, AsO^5C^{16}H^{16}O^{14}$, und es zeigt sich also, falls sie richtig ist, keine Aehnlichkeit mit der Weinphosphorsäure.

Ameisenvinester. $C^6H^6O^4 = C^4H^5O,C^2HO^3$.

SEB. BUCHOLZ. *Crell N. Entdeck.* 6, 55.
GEHLEN. *Schw.* 4, 18.
DÖBEREINER. *Gilb.* 74, 416; auch *Schw.* 38, 362. — *Ann. Pharm.* 3, 145.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 16, 170; 17, 70.
R. F. MARCHAND. *J. pr. Chim.* 16, 430.
LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 50, 111.
HERMANN KOPP. *Ann. Pharm.* 55, 180.

Ameisennaphtha, Ameisenäther, Ameisensaures Aethyloxyd, Ether formique, Formiate éthylique. — Von SEB. BUCHOLZ 1782 zuerst dargestellt.

Darstellung. 1. Ein Gemisch von gleichviel höchst rectificirtem Weingeist und concentrirter Ameisensäure, nach mehrtägiger Digestion destillirt, liefert ein Destillat, aus welchem Wasser den die Hälfte des Weingeists betragenden Vinester abscheidet. BUCHOLZ. Aehnlich verfährt GEHLEN; Er destillirt gleiche Theile von absolutem Weingeist und von der nach Seiner Methode (IV, 228, unter ζ) dargestellten concentrirten Ameisensäure bis zur Trockne, rectificirt dieses Destillat gröfstentheils, und scheidet aus dem Rectificat durch verdünntes Kali den Ester, der $^4/_5$ des angewandten Weingeistes beträgt, und durch nochmalige Rectification, bis etwas über die Hälfte übergegangen ist, gereinigt wird. — Wasserfreie Ameisensäure liefert bei der Destillation mit Weingeist viel Ameisenvinester. LIEBIG. — 2. Man destillirt 7 Th. trocknes ameisensaures Natron mit einem Gemisch von 6 Th. höchstrectificirtem Weingeist und 10 Th. Vitriolöl, schüttelt das Destillat, falls es sauer ist, mit Bittererde, trennt es durch Schütteln mit etwas Wasser vom Weingeist, und rectificirt den abgehobenen Ester über Chlorcalcium. DÖBEREINER. — Beim Mischen der 3 Ingredienzen entwickelt sich eine Wärme, bei welcher aller Ester überdestillirt; man schüttelt das Destillat mit einem gleichen Maafse Kalkmilch, und entwässert den nach oben ausgeschiedenen Ester nach der Scheidung von der untern Schicht mit Chlorcalcium, welches man so oft erneuert, als es noch feucht wird, worauf man den Ester blofs abgiefst. LIEBIG. — H. KOPP wendet 8 Th. ameisensaures Natron auf 7 Th. 88procentigen Weingeist und 11 Th. Vitriolöl an, und verfährt übrigens wie LIEBIG. — 3. Man übergiefst in einem Destillirapparate ein inniges Gemenge von 10 Th. Stärkmehl und 37 Th. sehr fein gepulvertem Braunstein mit einem Gemisch von 30 Th. Vitriolöl, 15 Th. Wasser und 15 Th. höchstrectificirtem Weingeist, und destillirt unter gelindem Sieden so lange, als noch Ester übergeht. Man löst im Destillate viel Chlorcalcium, welches bei der folgenden Destillation im Wasserbade das meiste Wasser und Weingeist zurückhält, und destillirt das Uebergegangene nochmals mit Chlorcalcium. WÖHLER.

Eigenschaften. Wasserhelle dünne Flüssigkeit, von 0,9157 spec. Gew. bei 18°, GEHLEN, 0,9188 bei 17°, H. KOPP. Siedet bei 54°, R. MARCHAND, bei 56° bei 27,7″ Druck, DÖBEREINER, bei 55,3° bei eingesenktem Platindrath, H. KOPP; Spannung des Dampfes bei 23° = 8,2″, DÖBEREINER; Dampfdichte = 2,593, LIEBIG. — Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen, BUCHOLZ; schmeckt anfangs angenehm nach Pfirsichkernen, dann sehr stark nach Ameisen. GEHLEN.

			R. MARCH.	H. KOPP		Maafs	Dichte
6 C	36	48,65	48,87	48,00	C-Dampf	6	2,4960
6 H	6	8,11	8,23	8,32	H-Gas	6	0,4158
4 O	32	43,24	42,90	43,68	O-Gas	2	2,2186
C^4H^5O,C^2HO^3	74	100,00	100,00	100,00	Ester-Dampf	2	5,1304
						1	2,5652

Zersetzungen. 1. Der Ester brennt mit blauer, an den Spitzen und Rändern weifsgelber Flamme. GEHLEN. — 2. Er absorbirt hindurchgeleitetes Chlorgas ohne Wärmeentwicklung, fängt dabei erst nach 2 Stunden an, Salzsäure reichlich zu entwickeln, nebst etwas Chlorvinafer und Ameisensäure, und verwandelt sich bei 40stündigem Durchleiten, wobei zuletzt erwärmt wird, in Ameisen-Trichlorvinester, $C^6Cl^3H^3O^4$, dann in Perchlorameisenvinester, $C^6Cl^6O^4$. MALAGUTI, CLOEZ. — 3. In Berührung mit Wasser oder mit wässrigen Alkalien oder kohlensaurem Kali zerfällt der Ester allmälig in Ameisensäure und Weingeist. DÖBEREINER. — Die Lösung in höchst rectificirtem Weingeist hält sich, DÖBEREINER; trocknes Ammoniakgas wirkt nicht ein, LIEBIG. — In Berührung mit Natrium entwickelt der Ester bei Mittelwärme langsam Kohlenoxydgas, und lässt einen Rückstand, der vorzüglich Weingeist hält. Fügt man so lange Natrium zum Ester, bis sich kein Kohlenoxydgas mehr entwickelt, so liefert der Rückstand bei der Destillation Weingeist, ohne dass vorher Wasser zugefügt wurde; wenn aber kein Weingeist mehr übergeht, so erhält man eine frische bedeutende Menge beim Zusatz von Wasser. Endlich bleibt eine alkalische gelbliche Flüssigkeit, welche mit verdünnter Schwefelsäure einige braune Harzflocken absetzt und bei der Destillation Ameisensäure liefert. Ein Theil des Esters zersetzt sich in Weingeist und Kohlenoxyd; $C^6H^6O^4 = C^4H^6O^2 + 2CO$; ein anderer Theil wird durch das gebildete Natron [woher erhielt dieses sein O?] in Aethernatron und in ameisensaures Natron zersetzt, und dieses bindet einen dritten Theil des Esters. LÖWIG u. WEIDMANN. [War der angewandte Ester zuvor sorgfältig vom Weingeist befreit worden? Die Sache erheischt weitere Aufklärung.]

Verbindungen. Der Ester braucht bei 18° 9 Th. *Wasser* zur Lösung. GEHLEN.

Er ist aus seiner Lösung in *Weingeist* durch Wasser scheidbar. BUCHOLZ. Bereitet man den *Spiritus Formicarum* durch Destillation der Ameisen mit 30procentigem Weingeist, so enthält er keinen Ameisenvinester, aber wohl, wenn man die Ameisen mit 75procentigem Weingeist 1/2 Jahr hinstellt, und dann, nach dem Zusatz von 1/3 Wasser, destillirt. REINSCH (*Jahrb. prakt. Pharm.* 3, 95).

Auch mit *Holzgeist, Aether,* und mehreren *flüchtigen* und *fetten Oelen* mischt er sich nach allen Verhältnissen. LIEBIG (*Chim. org.*).

Essigformester. $C^6H^6O^4 = C^2H^3O, C^4H^3O^3$.

DUMAS u. PELIGOT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 46; auch *Ann. Pharm.* 15, 34; auch *J. pr. Chim.* 3, 386.
WEIDMANN u. SCHWEIZER. *Pogg.* 43, 593. — *J. pr. Chim.* 23, 39.
H. KOPP. *Ann. Pharm.* 55, 181.

Essigsaures Methylen, essigsaures Methyloxyd, essigsaurer Holzäther, Acetate de Méthylène, Acetate méthylique. — Kommt im rohen Holzessig vor. WEIDMANN u. SCHWEIZER. Die Droguisten führen einen *Aether lignosus* s. *Spiritus pyroaceticus,* welcher unreiner Essigformester zu sein scheint. Er ist gelblich, von 0,835 spec. Gew., siedet bei 60 bis 70° riecht und schmeckt nach Essigvinester und Holzessig, lässt beim Verdunsten Brenzöl, nach Kreosot und Knoblauch riechend, brennt mit weifser Flamme, und gibt mit Wasser, wegen Oelgehalts, ein trübes Gemisch. FREDERKING (*N. Br. Arch.* 43, 1).

Darstellung. 1. Man destillirt 2 Th. Holzgeist mit 1 Th. Eisessig und 1 Th. Vitriolöl, schüttelt das Destillat mit Chlorcalcium, wobei sich der Ester nach oben abscheidet, und befreit diesen von beigemischter schwefliger Säure durch Schütteln mit gebranntem Kalk,

dann vom Holzgeist durch 24stündiges Hinstellen mit Chlorcalcium, welches den Holzgeist aufnimmt. Dumas u. Peligot. — 2. Man destillirt 1 Th. Holzgeist mit 1 Th. essigsaurem Kali und 2 Th. Vitriolöl. Zuerst geht Essigformester über, später schweflige Säure, Essigsäure, Methol (IV, 222), und etwas Schwefelformester. Daher ist die erste Vorlage zu entfernen, sobald sich schweflige Säure entwickelt; ihr Inhalt wird mit Wasser geschüttelt und der ausgeschiedene Ester über Chlorcalcium und gebrannten Kalk rectificirt. Weidmann u. Schweizer. — 3. Man destillirt 3 Th. Holzgeist mit $14\frac{1}{2}$ Th. entwässertem Bleizucker und 5 Th. Vitriolöl, schüttelt das Destillat mit Kalkmilch, entwässert die sich erhebende Esterschicht durch wiederholte Behandlung mit Chlorcalcium, giefst sie von diesem ab, und rectificirt. H. Kopp.

Eigenschaften. Farblos, von 0,919 spec. Gew. bei 22°; siedet bei 58° bei 0,762 M. Druck; von 2,563 Dampfdichte; riecht sehr angenehm, dem Essigvinester ähnlich. Dumas u. Peligot. Der durch wiederholte Destillation von allem Chlorcalcium befreite Ester hat 0,9085 spec. Gew. bei 21° und siedet bei eingesenktem Platindrath bei 55,7°. H. Kopp.

			Dumas u. Peligot	Weidm. u. Schweizer	H. Kopp		Maafs	Dichte
6 C	36	48,65	49,2	49,07	48,78	C-Dampf	6	2,4960
6 H	6	8,11	8,3	8,16	8,54	H-Gas	6	0,4158
4 O	32	43,24	42,5	42,77	42,68	O-Gas	2	2,2186
$C^2H^3O,C^4H^3O^3$	74	100,00	100,0	100,00	100,00		2	5,1304
							1	2,5652

Zersetzungen. 1. Der Ester verwandelt sich beim Durchleiten von Chlorgas zuerst in den substituirten Ester, $C^6Cl^2H^4O^4 = C^2H^3O, C^4Cl^2HO^3$; dann in: $C^6Cl^3H^3O^4 = C^2H^3O,C^4Cl^3O^3$, und endlich unter Einwirkung des Sonnenlichtes in die Verbindung $C^6Cl^6O^4$. In den ersten 2 Stunden der Sättigung mit Chlorgas entwickelt sich nicht merklich das sich bildende salzsaure Gas, aber von da an reichlich; eine Temperaturänderung findet hierbei nicht statt; man muss zuletzt auf 60° erwärmen, um $C^6Cl^2H^4O^2$ zu erhalten. Malaguti. — Wenn der Ester schon ziemlich mit Chlor gesättigt, aber noch nicht ganz in $C^6Cl^3H^3O^4$ verwandelt ist, zeigt jede Blase Chlor ein Leuchten im Dunkeln, ohne dabei merklich Wärme zu entwickeln. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 63, 382). — Nach vollständigem Einwirken des Chlors in der Sonne bleibt $C^6Cl^6O^4$. Cloez. — 2. Vitriolöl mischt sich mit dem Ester unter schwacher Wärmeentwicklung, und zersetzt ihn in einigen Tagen in Essigsäure und Methylschwefelsäure, wobei das kaum gelbliche Gemisch den Geruch nach Ester mit dem nach Essigsäure vertauscht. Bei der Destillation des Esters mit Vitriolöl geht Wasser mit Essigsäure und schwefliger Säure über, und es bleibt eine kohlige Masse. Weidmann u. Schweizer. — 3. Schüttet man zu dem Ester in einer Proberöhre gepulvertes Kalkkalihydrat, so bildet sich unter Herausschleudern der Masse und unter Entwicklung von Wasserstoffgas essigsaures und ameisensaures Kali. Dumas u. Stas (*Ann. Chim. Phys.* 73, 157). — Der wasserfreie Ester bildet mit Kalihydrat unter Wärmeentwicklung und Regeneration von Holzgeist eine weifse, flockige, sehr zerfliefsliche Verbindung von essigsaurem Kali mit unzersetztem Essigformester, welche nach der Reinigung 43,80 Proc. KO, 29,57 C, 4,97 H und 21,66 O hält, also als $6(KO,C^4H^3O^3) + (C^6H^6O^4)$ zu betrachten ist. [Die aus dieser unwahrscheinlichen Formel berechneten Zahlen stimmen mit denen der Analyse nicht befriedigend überein.] Diese

Verbindung, in wenig Wasser gelöst, verliert beim Eintrocknen in gelinder Wärme den Ester, und lässt essigsaures Kali. WEIDMANN u. SCHWEIZER. — Destillirt man den Ester mit Kalilauge unter Cohobiren so lange, bis das Destillat nicht mehr nach dem Ester riecht, so bleibt in der Retorte essigsaures Kali, und die Vorlage hält aufser Wasser nicht Holzgeist, sondern auf dem Wasser schwimmendes Methol (Resinein). WEIDMANN u. SCHWEIZER. — 4. Kalium entwickelt mit dem Ester ziemlich viel Wärme, aber kein Gas, und bildet sogleich ein weifses Salz; die, gegen das Ende der Reaction gebräunte, Masse lässt bei der Destillation nichts, als unzersetzt gebliebenen Ester übergehen, hierauf nach Wasserzusatz ebenfalls noch Ester, nebst Holzgeist, und die rückständige Flüssigkeit hält ein Kalisalz von reducirenden Eigenschaften, welches durch Sauerstoffaufnahme sehr leicht in essigsaures Kali übergeht. WEIDMANN u. SCHWEIZER.

Der Essigformester löst sich ziemlich reichlich in *Wasser*. Die Lösung wird selbst beim Kochen nur wenig zersetzt.

Cyan-Vinafer ?

$$C^6H^5N = C^4H^4,C^2NH\ ?$$

PELOUZE (1834). *J. Pharm.* 20, 399; Ausz. *Ann. Pharm.* 10, 249.

Hydrocyanäther, Cyanwasserstoffäther, Cyanäthyl, Cyanure d'Éthyle.

1. Man destillirt bei gelinder Wärme weinschwefelsauren Baryt mit gleichviel Cyankalium, wäscht das Destillat mit dem 4 bis 5fachen Volum Wasser, um Weingeist und Blausäure zu entziehen, erwärmt es einige Zeit auf 60 bis 70°, und rectificirt es über Chlorcalcium. $C^4H^5BaO^2,2SO^3 + C^2NK = KO,SO^3 + BaO,SO^3 + C^4H^4,C^2NH$. PELOUZE. — 2. Man destillirt ein Gemenge von Oxalvinester und feingeriebenem Cyankalium. LÖWIG.

Farblose Flüssigkeit von 0,78 spec. Gew. Kocht bei 82°. Riecht sehr stark knoblauchartig; sehr giftig. PELOUZE.

Lässt sich nur durch concentrirte Kalilauge zersetzen, und selbst durch diese nur schwierig. Trübt nicht salpetersaures Silberoxyd.

Löst sich sehr wenig in Wasser; mischt sich nach allen Verhältnissen mit Vinäther und Weingeist. PELOUZE.

Ist vielleicht der von C^6H^6 abgeleitete Nebenkern C^6NH^5. vgl. das beim Nebenkern C^4NH^3 zu Bemerkende.

Schwefelcyan-Vinafer.

$$C^6H^5NS^2 = C^4H^4,C^2NHS^2 = C^4H^5S,C^2NS.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 264; auch *Ann. Pharm.* 61, 99; Ausz. *Compt. rend.* 21, 365.
LÖWIG. *Pogg.* 67, 101.

Schwefelcyanwasserstoffäther, Schwefelcyanäthyl, Sulfocyanure d'Éthyle. — Von CAHOURS 1845 entdeckt.

Darstellung. 1. Man destillirt mit einander, in concentrirter wässriger Lösung, gleiche Theile weinschwefelsauren Baryt und Schwefelcyankalium, wäscht das gelbliche Destillat mit Wasser, digerirt es mit Chlorcalcium und rectificirt es behutsam. CAHOURS. $C^4H^5BaO^2$,

$2SO^3 + C^2NKS^2 = KO,SO^3 + BaOSO^3 + C^6H^5NS^2$. — 2. Man sättigt concentrirtes wässriges Schwefelcyankalium mit Chlorvinafer, stellt das Gemisch hin, welches sich langsam im Tageslichte, schneller im Sonnenlichte, unter Absatz von Chlorkalium zersetzt, destillirt die Flüssigkeit mit gleichviel Wasser, mischt das Destillat mit dem doppelten Volum reinen Vinäthers, setzt dann so viel Wasser hinzu, dass sich der Aether ausscheidet, welcher den Afer gelöst behält, und destillirt dieses ätherische Gemisch unter Wechseln der Vorlage, da zuerst der Vinäther übergeht. Das zuletzt Uebergehende, mit Wasser destillirt, liefert eine wässrige Flüssigkeit, in welcher der Schwefelcyanvinafer in Tropfen herumschwimmt, welche sich auf der Oberfläche vereinigen, wenn man im wässrigen Destillat etwas Chlorcalcium löst. Der Afer wird decanthirt, einige Tage mit Chlorcalcium zusammengestellt, abgegossen und rectificirt. LÖWIG. $C^2NKS^2 + C^4H^5Cl = C^6H^5NS^2 + KCl$. — Die Flüssigkeit, welche LIEBIG (*Pogg.* 15, 559) durch Destillation von Schwefelcyankalium mit Weingeist und Vitriolöl erhielt, und welche Er als Schwefelcyanäthyl betrachtete, hält nach Seinen späteren Versuchen (*Ann. Pharm.* 11, 18) keinen Stickstoff, und scheint eher ein mit Schwefelkohlenstoff gemischtes Thialöl oder eine ähnliche Verbindung zu sein.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, von 1,020 spec. Gew. bei 16°, CAHOURS; bei 15° von 1,000 spec. Gewicht, daher sich die Tropfen des Afers im Wasser schwebend erhalten; dünnflüssig. LÖWIG. Kocht bei 146°, CAHOURS; ungefähr bei 100°, LÖWIG. Dampfdichte 3,018, CAHOURS. Riecht wie Schwefelcyan-Formafer (IV, 499), REGNAULT; riecht durchdringend, dem Mercaptan ähnlich; schmeckt süfs, dem Anis ähnlich, LÖWIG.

			CAHOURS	LÖWIG		Maafs	Dichte
6 C	36	41,38	41,52	41,20	C-Dampf	6	2,4960
5 H	5	5,74	5,82	6,13	H-Gas	5	0,3465
N	14	16,09	16,17		N-Gas	1	0,9706
2 S	32	36,79		36,25	S-Dampf	½	2,2186
$C^6H^5NS^2$	87	100,00			Afer-Dampf	2	6,0317
						1	3,0158

Zersetzungen. Der Afer verhält sich gegen Reagentien dem Schwefelcyan-Formafer (IV, 499) ähnlich; er wird durch Chlor und Brom heftig angegriffen, und liefert mit letzterem krystallische Producte. CAHOURS. — Salpetersäure wirkt heftig zersetzend, erzeugt aber nur wenig Schwefelsäure. LÖWIG. — Er wird selbst bei längerem Kochen mit wässrigem Kali nicht merklich zersetzt, entwickelt jedoch beim Kochen mit weingeistigem Kali Ammoniak und Zweifachschwefeläthyl, während kohlensaures Kali, aber keine Spur von Schwefelcyankalium bleibt. LÖWIG. [Sollte statt des Zweifachschwefeläthyls nicht vielmehr Mercaptan entstehen? $C^6H^5NS^2 + 2KO + 4HO = NH^3 + C^4H^6S^2 + 2(KO,CO^2)$.] — Mit weingeistigem Einfachschwefelkalium bildet der Afer beim Erwärmen sogleich Schwefelvinafer und Schwefelcyankalium. $C^6H^5NS^3 + KS = C^4H^5S + C^2NKS^2$. — Die weingeistige Lösung des Afers fällt nicht die schweren Metallsalze. LÖWIG.

Chlorcyan-Vinafer?

AIMÉ. *Ann. Chim. Phys.* 64, 221; Ausz. *Ann. Pharm.* 23, 254; Ausz. *J. pr. Chem.* 12, 62.

Man leitet trocknes Chlorgas durch Weingeist, welcher Cyanquecksilber enthält, verdichtet die sich durch die hierbei eintretende Wärmeentwicklung verflüchtigenden Dämpfe in einer erkälteten U-Röhre, und befreit das Destillat vom Weingeist durch Waschen mit Wasser.

Flüssigkeit von 1,12 spec. Gewicht, unter 50° kochend, vom Geruch des Chlorcyans, die Augen stark zu Thränen reizend, und der Blausäure ähnlich schmeckend.

Ist = C^6H^5NClO = C^4H^5O,C^2NCl. [Eine Analyse ist nicht gegeben.]

Verbrennt mit einer Purpurflamme, deren Dampf die Silberlösung fällt. Wird durch wässriges Ammoniak sogleich unter Gasentwicklung zersetzt. Unter kaltem Wasser erleidet die Verbindung eine langsame, unter erhitztem eine raschere Zersetzung. Die weingeistige Lösung zersetzt sich in 24 Stunden und lässt eine leicht in Wasser lösliche krystallische Masse. — Die Verbindung löst sich in Holzgeist, Aether und Weingeist, aus diesem durch Wasser fällbar. AIMÉ.

Mit Recht findet LIEBIG (*Ann. Pharm.* 23, 257) diese Untersuchung ungenügend.

Chlorcyan-Ameisenvinester?

$$C^8H^6NClO^4 = C^6H^6O^4,C^2NCl.$$

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 33, 92; auch *J. pr. Chem.* 26, 133; auch *Phil. Mag. J.* 18, 29.

Darstellung. 1. Man schüttelt oder erwärmt in einer tubulirten Retorte 4 Unzen gepulvertes Cyanquecksilber mit 4 Unzen Weingeist, damit er sich mit Cyanquecksilber sättige, und leitet durch den Tubus trocknes Chlorgas bis auf den Boden der Retorte, während diese zur Lösung des übrigen Cyanquecksilbers von Zeit zu Zeit geschüttelt, und durch Umgebung mit kaltem Wasser fortwährend kühl erkalten wird, damit das Chlorcyangas nicht entweiche, statt vom Weingeist absorbirt zu werden. Sobald sich bei längerem Einleiten von Chlorgas unter Temperaturerhöhung Kohlensäure mit heftigem Aufbrausen entwickelt, und sich viele Salmiakkrystalle absetzen, hört man mit dem Durchleiten auf, erwärmt die Flüssigkeit mit Wasser, worin sich der Salmiak löst, während sich die Verbindung in Nadeln ausscheidet, die immer gröfser werden, wäscht sie nach dem Abgiefsen der Mutterlauge auf dem Filter so lange mit kaltem Wasser, bis jede Spur von Säure und Chlorquecksilber entfernt ist, und trocknet. Leitet man das Chlorgas zu lange hindurch, so bildet sich schwere Salznaphtha, welche den Nadeln fest anhängt, und ihnen ihren Geruch, so wie ein fettiges Anfühlen, und einen niedrigeren Schmelzpunct ertheilt.

2. Man bereitet starke wässrige Blausäure aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure, erhitzt sie zum Kochen, leitet ihren Dampf in Weingeist, und leitet dann in diesen wie bei (1) Chlorgas unter sorgfältigem Abkühlen, bis sich das heftige Aufbrausen und die Ausscheidung von Salmiak einstellt. Diese Erscheinung rührt von der Zersetzung von Chlorcyan durch Wasser her: $C^2NCl + 4HO = 2CO^2 + NH^4Cl$.

Weifse seidenglänzende Nadeln, dem schwefelsauren Chinin ähnlich, bei 120° unter theilweiser Sublimation schmelzend, neutral gegen Pflanzenfarben, geruchlos und geschmacklos.

		STENHOUSE.	STENHOUSE
8 C	48	35,45	35,89
6 H	6	4,42	5,02
N	14	10,34	10,39
Cl	35,4	26,15	26,01
4 O	32	23,64	22,69
$C^8H^6NClO^4$	135,4	100,00	100,00

(STENHOUSE nimmt 1 At. H mehr darin an = $C^8H^7NClO^4$; hiernach betrachtet LIEBIG den Körper als eine Verbindung von 3 At. Aldehyd mit 2 Chlorcyan und 2 Wasser; $3C^4H^4O^2 + 2C^2NCl + 2HO = 2(C^8H^7NClO^4)$; nach BERZELIUS (*Jahresber.* 23, 523) wäre er eine Verbindung von einem Chlorigvinester und einem Elaylcyanur; $C^4H^5ClO^4 + C^4H^2N = C^8H^7NClO^4$.)

Der Dampf dieses Körpers verbrennt beim Anzünden mit grofser, gelber, nicht rufsender Flamme. Er bildet mit kochender Kalilauge unter Ammoniakentwicklung eine dunkelbraune Flüssigkeit.

Er löst sich wenig in kaltem Wasser oder wässrigem Ammoniak, und schiefst aus der Lösung in kochendem beim Erkalten unverändert an. Aus seiner Lösung in gelind erwärmtem Vitriolöl scheidet er sich beim Erkalten nicht ab, aber bei Wasserzusatz unverändert. Aehnlich verhält er sich gegen Salpetersäure. In Salzsäure löst er sich nicht, aber leicht in Aether und Weingeist, daraus durch Wasser fällbar. STENHOUSE.

Essigvinester. $C^8H^8O^4 = C^4H^5O,C^4H^3O^3$.

LAURAGAIS. *Journ. des Sçavans* 1759, 324.
WESTENDORF. Dissert. de optima acetum conc. ejusdemque naphtham conficiendi ratione. Gott. 1772.
BUCHOLZ. *Taschenb.* 1803, 57; 1807, 33.
VOIGT. *Taschenb.* 1781, 5; 1782, 4; 1783, 1; 1784, 184.
SCHEELE. Dessen *Opusc.* 2, 138; auch *Crell Ann.* 1784, 2, 342.
BERTR. PELLETIER. *Crell Ann.* 1786, 2, 323.
HERMBSTÄDT. Dessen *phys. chem. Vers.* 1, 152.
J. PELLETIER. *Scher. J.* 6, 438.
CHENEVIX. *Gilb.* 32, 192.
SCHULZE, GEHLEN und F. D. LICHTENBERG. *A. Gehl.* 5, 672.
N. E. HENRY. *Ann. Chim.* 58, 199; auch *N. Gehl.* 1, 720. — *J. Pharm.* 13, 127.
THÉNARD. *Mém. de la Soc. d'Arcueil* 1, 153; 2, 16; Ausz. *N. Gehl.* 4, 42.
P. F. G. BOULLAY. *N. Gehl.* 4, 42; auch *Gilb.* 44, 285.
DUFLOS. *N. Tr.* 6, 1, 307; 6, 2, 136.
J. DUMAS u. POL. BOULLAY. *J. Pharm.* 14, 113; auch *Schw.* 52, 337 u. 432.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 5, 34; auch *Pogg.* 27, 615. — *Ann. Pharm.* 30, 144.

Essignaphtha, Essigäther, essigsaures Aethyloxyd, Éther acétique, Acetate d'Oxyde d'Éthyle. — Von LAURAGAIS 1759 entdeckt.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Weingeist mit Essigsäure. Je wasserfreier die beiden Flüssigkeiten, desto schneller und reichlicher erzeugen sie Ester, doch ist selbst in diesem Falle wiederholte Destillation unter Zurückgiefsen des Destillats nöthig, wenn die Menge des Esters in dem Destillate grofs genug werden soll, um aus dem Gemisch von unverändertem Weingeist und Essigsäure durch Wasser geschieden werden zu können. Dieses ist ohne Zweifel der Grund, warum SCHEELE, PÖRNER, DOLLFUSS, BUCHOLZ, SCHULZE, GEHLEN und LICHTENBERG angaben, Essigsäure gebe bei der Destillation mit Weingeist keinen Essigvinester, wenn nicht eine kleine Menge einer starken Mineralsäure beigefügt werde, während andererseits LAURAGAIS, FOURCROY, PELLETIER d. Aelt. u. J., BELL, SPIELMANN, WESTENDORF, HERMBSTÄDT, LEONHARDI, RICHTER, CHENEVIX (*Gilb.* 72, 192), THÉNARD, BOULLAY, N. E. HENRY u. A., wahrscheinlich, weil sie öfter cohobirten, den Ester auch mit blofser Essigsäure und Weingeist erhielten. — Schon bei Mittelwärme bildet reiner Eisessig bei längerem Zusammenstellen mit absolutem Weingeist ein wenig Essigvinester. BOULLAY (*Bull. Pharm.* 1, 111). Sogar Gemische, welche Weingeist und Essigsäure in verdünntem Zustande enthalten, wie [theilweise] in Essiggährung übergegangener Wein oder Weintrestern, oder Essig [in dem noch nicht aller Weingeist zu Essigsäure geworden ist], liefern bei der Destillation einen Brannt-

wein oder Essig, welcher etwas Essigvinester hält, und dem Branntwein einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack ertheilt. VOIGT (*Taschenb.* 1783, 1); DEROSNE (*Ann. Chim.* 68, 331; auch *Gilb.* 32, 202); MOJON (*J. Phys.* 75, 55; SALZER (*Repert.* 12, 255). Vielleicht war dieser Ester bereits bei längerem Aufbewahren dieser Körper schon vor der Destillation wenigstens einem Theil nach gebildet. — Aber die Gegenwart von Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Fluss-Säure, SCHEELE, so wie der phosphorigen, Arsen- und Oxal-Säure (nicht die der Phosphor-, schwefligen und Tarter-Säure), THÉNARD, beschleunigt durch wasserbildende Kraft (IV, 183) auffallend die Esterbildung, so dass es oft nur Einer Destillation bedarf, um das Meiste in Ester überzuführen. — Beim kalten Hinstellen eines Gemisches von 4 Th. absolutem Weingeist, 4 Th. Eisessig und 1 Th. Vitriolöl bildet sich in mehreren Tagen ein wenig Essigvinester, welcher sich bei Wasserzusatz ausscheidet. CATEL (*A. Gehl.* 5, 692). — Chlorarsen begünstigt gleich den Mineralsäuren die Esterbildung. DUFLOS (*N. Tr.* 6, 2, 136). — Wässriges Chlorzink von der Concentration, dass es bei 140° kocht, liefert mit Weingeist kaum etwas Vinäther, aber mit Weingeist und Essigsäure begünstigt es, der Schwefelsäure ähnlich, die Essigvinesterbildung. MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 10). — Man erhält auch den Ester bei der Destillation des Weingeists mit Vitriolöl und einem essigsauren Salze. Ist hierbei die Menge der Schwefelsäure höchstens hinreichend, um die Basis des essigsauren Salzes zu sättigen, so erfolgt die Esterbildung so schwierig, wie bei Anwendung von Essigsäure und Weingeist; ist dagegen die Schwefelsäure überschüssig, wie dieses SCHEELE empfiehlt, so reicht fast eine Destillation zur vollständigen Esterbildung hin. — Fällt man aus der Lösung des essigsauren Kalis mit absolutem Weingeist durch einen Strom von Kohlensäure kohlensaures Kali (I, 123), so hält die Flüssigkeit darüber viel Essigvinester. PELOUZE.

2. 1 Th. Vinäther, allmälig mit 2 Th. Vitriolöl, dann mit 1 Th. Eisessig gemischt, erhält den Geruch nach Essigvinester, und liefert diesen bei der Destillation. DUFLOS (*N. Tr.* 6, 1, 307).

3. Bei der Destillation von 5 Th. weinschwefelsaurem Kalk mit 1 Th. Eisessig, oder von weinschwefelsaurem Kali mit essigsaurem Kali, oder von concentrirter Weinphosphorsäure mit essigsaurem Kali erhält man reichlich Essigvinester. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 13, 31 u. 32 und *Chim. organ.* 1, 399 u. 400). $C^4H^5CaO^2,2SO^3 + C^4H^4O^4 = C^8H^8O^4 + CaO,SO^3 + HO,SO^3$, und $C^4H^5KO^2,2SO^3 + C^4H^3KO^4 = C^8H^8O^4 + 2(KO,SO^3)$. — Auch bei der Destillation von Weinschwefelsäure mit Essigsäure geht Essigvinester über. MITSCHERLICH. Hieraus folgt aber nicht, dass bei der Darstellung des Esters aus Weingeist, Vitriolöl und Essigsäure der Bildung des Essigvinesters die der Weinschwefelsäure vorausgeht; denn dieses Gemisch hält keine Weinschwefelsäure, auch nicht, wenn man davon einen Theil des Essigvinesters abdestillirt. Ohnehin befördern auch andere Mineralsäuren, wie Salzsäure, kräftig die Esterbildung; und hier lässt sich nicht annehmen, dass die Bildung des Chlorvinafers vorausgehe, denn Salzsäure mit Weingeist erzeugt viel schwieriger Chlorvinafer, als sie mit Weingeist und Essigsäure Essigvinester erzeugt, und es lässt sich der Chlorvinafer durch Destillation mit Essigsäure nicht in Essigvinester überführen. MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 10).

4. Bei der Zersetzung von Chlorvine durch Wasser in der Sonne. MITSCHERLICH. (IV, 697).

Darstellung. 1. Gleiche Theile Weingeist und Eisessig werden mit einander, unter jedesmaligem Zurückgiefsen des Destillats, 3 bis 15 mal fast bis zur Trockne, zuletzt nur zur Hälfte destillirt, worauf sich aus dem Destillat durch wässriges Kali oder Kalkwasser der Ester scheiden lässt. LAURAGAIS und PELLETIER bedienten sich des Kupferspiritus; der erhaltene Ester betrug 0,8 vom angewendeten Weingeist; SPIELMANN, WESTENDORF und THÉNARD wendeten die aus einem trocknen

essigsauren Salze durch Vitriolöl abgeschiedene Essigsäure an; Thénard erhielt von 100 Th. Weingeist 98 Th. Ester.

2. Man destillirt das Gemisch von gleichviel Weingeist und Eisessig unter Zusatz von etwas Vitriolöl. Scheele, Thénard. — 100 Th. Weingeist, 63 Th. Eisessig und 17 Th. Vitriolöl liefern 125 Th. Destillat, fast blofs aus Essigvinester bestehend, durch halbstündiges Hinstellen mit 10 Th. Kalihydrat zu reinigen. Thénard. — 100 Th. Weingeist, 100 Th. Essigsäure und 50 Th. Vitriolöl liefern 125 Th. Ester. Schulze. — 100 Th. Weingeist von 36° Bm und 17 Th. concentrirter Essig von 10 bis 11° Bm, mit 17 Th. Vitriolöl, unter Cohobiren destillirt, geben 122 Th. reinen Ester. Guibourt (*J. Pharm.* 3, 417).

3. Man destillirt ein essigsaures Salz mit einem Gemisch von Weingeist und so viel Vitriolöl, dass dieses mehr als hinreichend ist, die Salzbasis zu sättigen. — Man kann das essigsaure Salz erst mit dem Weingeist, und dann mit dem Vitriolöl übergiefsen, oder mit dem vorher dargestellten Gemisch von Weingeist und Vitriolöl. — Henry erhielt von 100 Th. Weingeist, 100 Th. essigsaurem Kupfer und 100 Th. Vitriolöl 107 Th. Ester, der jedoch etwas Aether zu enthalten schien. — Voigt destillirt 10 Th. Weingeist mit 16 Th. essigsaurem Kali und 6 Th. Vitriolöl; Westrumb 2 Th. Weingeist mit 2 Th. essigsaurem Kali und 1 Th. Vitriolöl. — Liebig destillirt 10 Th. gepulvertes krystallisirtes essigsaures Natron mit einem Gemisch von 15 Th. Vitriolöl und 6 Th. 85procentigem Weingeist bei anfangs schwachem, zuletzt ziemlich starkem Feuer, versetzt das Destillat in einer tubulirten Retorte mit so viel Kalkhydrat, dass es neutral wird, bringt ein dem Destillate gleiches Volum Chlorcalcium hinein, und rectificirt nach einigen Stunden im Wasserbade. So erhält Er 6 Th. Ester, der sich von einem etwaigen Rückhalt an Weingeist durch nochmalige Digestion mit Chlorcalcium, Abgiefsen und Rectificiren befreien lässt. Etwa beigemischter Vinäther geht im Anfange der Destillation über. — Sébille Auger (*J. Chim. méd.* 8, 237) mengt in einer Kupferblase mit silbernem Kühlrohr 30 Kilogramm gepulvertes entwässertes essigsaures Natron mit 43 Liter Weingeist von 32°, und fügt dazu 18 Kilogramm Vitriolöl [was aber gerade nur zur Sättigung des Natrons hinreicht]. Durch die beim Zusatz des Vitriolöls entwickelte Wärme wird ein grofser Theil des Esters übergetrieben; später destillirt man durch Erhitzen von aufsen fast bis zur Trockne, und erhält 56 Kilogr. rohen Ester, welcher mit 1 Kilogr. gelöschtem Kalk geschüttelt und hingestellt, dann decanthirt und destillirt wird, unter Beseitigung des ersten Destillats, welches gelb und trübe ist, und des letzten, welches braun und sauer ist. So gewinnt man 40 Kilogr. Ester von 0,90 spec. Gewicht, der nur wenig Weingeist und Wasser hält. — Fiedler nimmt auf 16 Th. krystallisirten Bleizucker 4 Th. [zu wenig] Vitriolöl und 6 Th. Weingeist; Dingler (*A. Tr.* 12, 1, 131) 16 Th. krystallisirten Bleizucker, 10 Th. Vitriolöl und 16 Th. Weingeist. — Bucholz destillirt von 40 Th. krystallisirtem Bleizucker, 23 Th. Vitriolöl und 20 Th. 85procentigem Weingeist 24 Theile von reinem Ester über, dann nach gewechselter Vorlage noch 4 Th. einer Flüssigkeit, aus welcher sich beim Schütteln mit Kalilauge noch 1 bis $1\frac{1}{2}$ Th. Ester erhebt. Hierauf schüttelt Er sämmtlichen Ester mit Kalilauge, scheidet ihn davon durch den Trichter und rectificirt ihn. — 19 Th. krystallisirter Bleizucker, mit 9 Th. rauchendem Vitriolöl und 6 Th. Weingeist von 0,835 spec. Gew. destillirt, liefern 10,4 Th. rohen Ester, welcher, mit wässrigem kohlensauren Kali geschüttelt und rectificirt, 7,75 Th. Ester von 0,888 spec. Gew. gibt. Bette (*Ann. Pharm.* 31, 204). — Liebig destillirt 16 Th. trocknen Bleizucker (durch Schmelzen in der Schale unter beständigem Umrühren entwässert) mit 5 Th. Vitriolöl und $4\frac{1}{2}$ absolutem Weingeist, und erhält 6 Th. Essigvinester, der durch Schütteln mit Wasser zu scheiden, dann durch Erhitzen auf 40° vom Vinäther zu befreien ist. Dieser Ester wird noch mit wässrigem kohlensauren Natron geschüttelt, um schweflige Säure und freie Essigsäure zu entziehen, hierauf mit erneuerten Stücken von Chlorcalcium digerirt, welches sich, mit sämmtlichem Wasser vereinigt, als eine Schicht niedersetzt, worauf der Ester abgegossen und rectificirt wird.

Es dienen zur Entziehung des Weingeists: Schütteln mit Wasser, Kalilauge oder Chlorcalcium; zur Entziehung der Essigsäure und schwefligen Säure: Schütteln mit Aetzlauge, kohlensaurem Kali oder Kalk, welche aber nicht lange und nicht in der Hitze einwirken dürfen, wenn sie nicht den Ester zersetzen sollen; zur Entziehung des Wassers: Chlorcalcium; und zur Entfernung etwa vorhandenen Vinäthers: gebrochene Destillation, da der Aether flüchtiger ist. — Um einen völlig weingeistfreien Ester für die Analyse zu erhalten, schüttelten DUMAS u. BOULLAY den Ester 15 mal nach einander jedesmal mit frischem Wasser, bis die Dampfdichte von 2,40 auf 3,06 gestiegen war, wobei freilich der meiste Ester vom Wasser aufgenommen wurde.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig. Spec. Gewicht 0,812, HERMBSTÄDT, 0,862 CHENEVIX, 0,866 bei 7°, THÉNARD, 0,882 bei 18°, GEHLEN, 0,90691 bei 0°, PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 207). Kocht bei 0,75 M. Luftdruck bei 71° THÉNARD; bei 0,76 M. bei 74° DUMAS. u. BOULLAY; bei 0,7665 Meter bei 74,14° PIERRE; spec. Gewicht des Dampfes = 3,06, BOULLAY u. DUMAS. Riecht angenehm; schmeckt angenehm durchdringend; röthet nicht Lackmus.

			DUM. u. BOULL.	LIEBIG		Maafs	Dichte
8 C	48	54,55	53,95	54,47	C-Dampf	8	3,3280
8 H	8	9,09	8,72	9,67	H-Gas	8	0,5544
4 O	32	36,36	37,33	35,86	O-Gas	2	2,2186
$C^8H^8O^4$	88	100,00	100,00	100,00	Ester-Dampf	2	6,1010
						1	3,0505

Zersetzungen. 1. Der Essigvinester verbrennt beim Entzünden mit gelbweifser Flamme unter Ausstofsen von Essigsäuredämpfen und Zurücklassen von Essigsäure. SCHEELE, THÉNARD. In der Lampe ohne Flamme verhält er sich dem Aether und Weingeist ähnlich. Verbrennt man ihn in der mit einem Helme versehenen Amianthlampe von BÖTTGER (IV, 533), so erhält man ein wasserhelles Destillat von 0,992 spec. Gew., Lackmus röthend und nicht so unangenehm, wie die aus Aether erhaltene Lampensäure, sondern mehr nach Essigvinester riechend. Es trübt sich mit salpetersaurem Silberoxyd, und gibt nach einiger Zeit einen grauweifsen Niederschlag. Aber es reducirt selbst beim Kochen nicht die Lösungen von Quecksilber, Gold oder Platin, und färbt sich nicht beim Erhitzen mit Vitriolöl. R. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 337; auch *N. Br. Arch.* 13, 275). — 2. In einer halb mit Luft gefüllten Flasche hingestellt, wird der Ester schnell sauer. N. E. HENRY. — 3. Der Ester verschluckt das Chlorgas anfangs rasch und unter starker Erhitzung, hierauf langsamer unter Entwicklung von viel salzsaurem Gas, dem Chlorvinaferdampf beigemengt ist, wobei auch etwas Essigsäure entsteht. Hierbei verwandelt sich der Ester zuerst gröfstentheils in $C^8Cl^2H^6O^4$, MALAGUTI, hierauf, bei längerer Einwirkung des Chlors, in $C^8Cl^3H^5O^4$, dann in $C^8Cl^4H^4O^4$, dann in $C^8Cl^5H^3O^4$, dann in $C^8Cl^6H^2O^4$, dann in $C^8Cl^7HO^4$ und endlich in $C^8Cl^8O^4$. LEBLANC. — 4. Bei der Destillation mit Salpetersäure liefert der Salpetrigvinester Essigsäure, und lässt nach HENRY im Rückstande etwas Oxalsäure. — 5. Bei der Destillation mit Vitriolöl liefert er Vinäther und Essigsäure. BOULLAY. — 6. Beim Erhitzen mit gleichviel Salzsäure liefert er im Destillat Chlorvinafer, und im Rückstande Essigsäure und Salzsäure. DUFLOS. — 7. Bei der Destillation mit Chromsäure und Schwefelsäure liefert er Essigsäure und Sauerstoffäther (Aldehyd). DUFLOS

(*Berl. Jahrb.* 27, 1, 84). — 8. Er wird mit Wasser schnell sauer, sofern dieses Essigsäure aufnimmt. N. E. HENRY. — 9. Wässriges Kali, mit dem in Wasser gelösten Ester destillirt, zerstört ihn fast ganz unter Bildung von essigsaurem Kali, SCHEELE; hierbei geht nach CHENEVIX und THÉNARD ein wässriger Weingeist über, und zwar geben nach THÉNARD 30 Th. Ester 17 Th. essigsaures Kali und etwas über 15 Th. Weingeist (ein Theil des Weingeists ging verloren); dieselbe Zersetzung zeigt sich, wenn man den Esterdampf durch erhitztes wässriges Kali leitet, BOULLAY. — Auch bei 4jährigem kalten Zusammenstellen mit Kali, Kalk, Bittererde, Eisenoxydoxydul oder Quecksilberoxyd bildet er essigsaures Salz, und zwar bei Quecksilberoxyd auch essigsaures Quecksilberoxydul. Auch Zink und Eisen bilden ein wenig essigsaures Salz; aber Eisenoxyd, arsenige Säure, Antimon, Wismuth, Zinn und Kupfer sind ohne Wirkung. N. E. HENRY. — 10. Kalk-Kalihydrat nimmt den Ester unter starker Wärmeentwicklung auf, und erzeugt bei stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von viel Wasserstoffgas, essigsaures Alkali. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 152). $C^8H^8O^4 + 2(HO,KO) = 2C^4H^3KO^4 + 4H$. — Ueber Chlorcalcium entwässerter Ester wird von Kalihydrat, welches durch Schmelzen vom überschüssigen Wasser befreit wurde, nicht zersetzt. DUFLOS.

11. Kalium zersetzt den Ester unter heftiger oft bis zur Entflammung steigender Erhitzung in eine Masse, welche neben Aetherkali acetyligsaures oder auch aldehydsaures Kali zu halten scheint. LÖWIG u. WEIDMANN (*Pogg.* 50, 98). Fügt man das Kalium in kleinen Antheilen und unter Abkühlen von aufsen zum überschüssigen Ester, und erwärmt zuletzt bis zum Kochen, so setzt die Flüssigkeit beim Erkalten weifse Salzflocken ab, oder gesteht, wenn mehr Kalium eingewirkt hatte, zu einer Krystallmasse. Diese löst sich in Wasser unter Ausscheidung des unzersetzt gebliebenen Esters. Die wässrige Lösung lässt bei der Destillation ein Gemisch von Essigvinester und Weingeist übergehen, und lässt eine braune alkalische Flüssigkeit, welche über Quecksilber begierig Sauerstoffgas absorbirt, und damit ihre Fähigkeit verliert, aus salpetersaurem Silberoxyd in gelinder Wärme das Metall zu fällen. Die braune Flüssigkeit setzt beim Mischen mit Schwefelsäure Flocken von braunem Harz ab, und gibt, hierauf bei abgehaltener Luft destillirt, eine der Essigsäure ähnliche, nicht nach Aldehyd riechende Säure, welche Silberoxyd löst, jedoch beim Erwärmen Metall absetzt, und welche beim Erwärmen mit überschüssigem Silberoxyd essigsaures Silberoxyd bildet. LÖWIG u. W. — [LÖWIG u. WEIDMANN setzen die hypothetisch trockne unteracetylige Säure = $C^4H^3O^{1\frac{1}{2}}$, und geben die Gleichung: $2C^8H^8O^4 + 3K = KO,C^8H^{10}O^2$ [aber Aetherkali ist nicht $KO,C^8H^{10}O^2$, sondern $KO,C^4H^5O = C^4H^5KO^2$] $+ 2(KO,C^4H^3O^{1\frac{1}{2}})$. Folgende Gleichung scheint einfacher: $C^8H^8O^4 + 2K = C^4H^5KO^2 + C^4H^3KO^2$; letzteres wäre Aldehyd, worin H durch K vertreten ist, und würde sich in Wasser zu Kali und Aldehyd lösen, welches aber bei nicht völlig abgehaltener Luft theilweise in Essigsäure verwandelt wird. Uebrigens gelang es LÖWIG u. W. auf keine Weise, Aldehyd nachzuweisen.]

Verbindungen. Der Ester löst sich in 7 Th. THÉNARD, in 9 Th. GEHLEN, *Wasser* zu einer anfangs nicht Lackmus röthenden Flüssigkeit.

Er löst *Phosphor*, durch Wasser fällbar. N. E. HENRY.

Er löst nur 0,6 Proc. *Schwefel*. FAVRE.

Er mischt sich mit concentrirten *Mineralsäuren*. WESTENDORF.

Durch Chlorcalcium zuvor entwässert, welches sich mit dem Wasser als ölige Schicht niedersetzt, löst er neue Mengen von trocknem *Chlorcalcium* reichlich auf, zu einem dicken Gemisch, welches

zu einem steifen Krystallbrei erstarrt. Diese den Alkoholaten ähnliche Krystallverbindung, welche sich durch Pressen zwischen Papier ganz trocken erhalten lässt, entwickelt im Wasserbade ohne Schmelzung den Ester in der gröfsten Reinheit, und zerfällt mit wenig Wasser oder an der feuchten Luft in wässriges Chlorcalcium und freiwerdenden Ester. LIEBIG.

Er ist mit *Zweifachchlorzinn* verbindbar. LEWY.

Er mischt sich mit *Aether* und *Weingeist* nach allen Verhältnissen, und wird von letzterem durch Wasser geschieden. Die *versüfste Essigsäure*, *Spiritus Aceti dulcificatus*, *Liquor anodynus vegetabilis* WESTENDORFII, ist ein Gemisch von Essigvinester und Weingeist.

Er mischt sich mit concentrirter *Essigsäure*. WESTENDORF.

Er löst flüchtige und fette Oele, Harze, mehrere organische Säuren u. s. w.

Aceton. $C^6H^6O^2 = C^4H^4O^2,C^2H^2$.

Gebr. DEROSNE. *Ann. Chim.* 63, 267.
PROUST. *J. Phys.* 56, 200; auch *A. Gehl.* 5, 578.
CHENEVIX. *Gilb.* 32, 191.
MACAIRE u. MARCET, Sohn. *Bibl. univers.* 24, 126; auch *Schw.* 40, 348.
MATTEUCCI. *Ann. Chim. Phys.* 46, 429; auch *J. Chim. méd.* 7, 419.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 1, 223; auch *Pogg.* 24, 285.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 49, 208; auch *N. Tr.* 26, 1, 309.
ROBERT KANE. *Pogg.* 44, 473; auch *J. pr. Chem.* 15, 129.
LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 50, 299; auch *J. pr. Chem.* 21, 54.
ZEISE. Mit Chlorplatin. *Pogg.* 51, 6, 155 u. 312; auch *Ann. Pharm.* 33, 29; auch *J. pr. Chem.* 20, 193. — Mit Phosphor. *Ann. Pharm.* 41, 27; 43, 69; auch *J. pr. Chem.* 26, 79 u. 179. — Mit Schwefel und Ammoniak. *Ann. Pharm.* 47, 24; auch *J. pr. Chem.* 29, 371.

Brenzlicher Essigäther, *brenzlicher Essiggeist*, *Brenzessiggeist*, *Essiggeist*, *Mesitalkohol*, *Éther pyroacétique* DEROSNE, *Esprit pyroacétique* CHENEVIX, *Acetone*. — Schon von BECHER, LEMERY, ROUELLE, STAHL, KUNKEL u. A. bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze bemerkt. Von den oben genannten Chemikern, vorzüglich von KANE, genauer untersucht, nachdem zuerst LIEBIG und DUMAS die richtige Zusammensetzung erkannt hatten.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung der Essigsäure und ihrer Salze durch Hitze (IV, 624 u. 628). — 2. Bei der trocknen Destillation der Citronsäure. ROBIQUET. Auch des mit der 8fachen Menge Kalk gemengten Zuckers, Gummis oder Stärkmehls, FREMY (*Ann. Chim. Phys.* 59, 7); auch der Tartersäure, LIEBIG (*Chim. org.*).

Darstellung. Durch trockne Destillation eines essigsauren Salzes. Hierzu eignet sich der essigsaure Baryt und Kalk am besten, weil sie zu ihrer Zersetzung nicht einer so hohen Temperatur bedürfen, wie das essigsaure Kali und Natron, bei welcher viel Aceton in Brenzöl u. s. w. zersetzt wird, PELOUZE, und weil Baryt und Kalk doch die Essigsäure fest genug halten, um sie nicht unzersetzt entweichen zu lassen, wie dieses bei vielen schweren Metalloxyden mehr oder weniger der Fall ist, welche aufserdem oft durch Abgabe von Sauerstoff einen Theil des Acetons zersetzen. Je gelinder die Destillationshitze steigt, desto mehr Aceton wird gewonnen, welches, wenn es von einem zu hohen Hitzgrade erreicht wird, sich in Brenzöl u. s. w. zersetzt.

1. Man destillirt völlig getrockneten essigsauren Baryt bei allmälig steigender Hitze. LIEBIG, DUMAS. Sehr reiner und trockner es-

sigsaurer Baryt liefert ein farbloses, nicht saures Destillat, bloſs aus Aceton bestehend. Liebig. — 100 Th. im Vacuum getrockneter essigsaurer Baryt zerfallen bei der trocknen Destillation in 72,2 Proc. kohlensauren Baryt, 1,2 Kohle, 18,3 Aceton, 6,6 Wasser und in 1,7 Proc. Gas (mit Verlust). Man befreit das Destillat durch Rectification über Chlorcalcium vom Wasser. Dumas.

2. Man mengt innig 4 Pfund Bleizucker mit 2 Pfund Kalk, welcher dabei durch das Krystallwasser des Bleizuckers gelöscht wird, bringt die Masse noch während der Selbsterhitzung (weil sie später aufgeschwollen und nicht so bequem einzufüllen ist) in eine eiserne Quecksilberflasche, legt diese fast horizontal in den Ofen, so dass die Mündung nur etwas höher steht, schraubt in diese ein kurzes, niedergebogenes Eisenrohr, verkittet die Fugen mit einem Gemenge von 2 Th. Kalk, 1 Th. Sand und ein wenig Kochsalz, verbindet das Eisenrohr mit einem langen weiten Glasrohr, welches durch einen aufsteigenden Strom von kaltem Wasser abgekühlt wird, und in eine mit Eis umgebene Vorlage leitet. Man steigt mit der Hitze allmälig bis zum Glühen. Das rohe Destillat, welches Aceton mit wenig Wasser und 2 verschieden flüchtigen Brenzölen hält, wird mit Chlorcalcium geschüttelt, und im Wasserbade destillirt. Man stellt das Destillat mit grob zerstoſsenem Kalk einige Tage unter öfterem Schütteln hin, und destillirt $^3/_4$ der Flüssigkeit ab, meist aus reinem Aceton bestehend. Das später folgende ist noch weiter zu reinigen. So liefern 4 Pfund Bleizucker 5 bis $5^1/_2$ Unze Aceton. Zeise. — Gottlieb (*Ann. Pharm.* 52, 127) verfährt eben so, nur wendet er mit Recht bloſs 1 Pfund Kalk an, wodurch der Process beschleunigt wird, und eine viel reichlichere Ausbeute gewährt. 190 Th. (1 At.) Bleizucker brauchen zur Zersetzung in essigsaurem Kalk und Bleioxyd bloſs 28 Th. (1 At.) Kalk; der Ueberschuss des Kalks zersetzt einen Theil des Acetons; bei vollständigem Gelingen müssten 190 Th. Bleizucker 29 Th. Aceton liefern, also 4 Pfund etwas über $9^3/_4$ Unzen.

Früher wurde gewöhnlich Bleizucker für sich destillirt. Proust sättigte die hierbei zuletzt übergehende Flüssigkeit mit Kali, und rectificirte sie nach mechanischer Scheidung des Brenzöls. — Chenevix, so wie Macaire u. Marcet, versetzte das ganze Destillat des Bleizuckers mit Kali, destillirte den flüchtigeren Theil ab, und löste in diesem kohlensaures Kali, wodurch das Aceton nach oben ausgeschieden wurde, welches Er dann über Chlorcalcium rectificirte. — Gm. zog das Destillat von Bleizucker über Kalkbrei ab, dann, zur Verharzung des Brenzöls, 2mal, und nur theilweise, über wenig Chlorkalk (der jedoch nach Liebig das Aceton in andere Producte zersetzen kann), dann 2mal über Chlorcalcium, jedoch auch nur theilweise, weil zuletzt ein unreiner Geist übergeht. — Liebig wechselte bei der Destillation des Bleizuckers die Vorlage, sobald, statt des Wassers und der Essigsäure, ein brennbares Destillat überging, welches kaum gefärbt war und kaum sauer reagirte, rectificirte dieses im Wasserbade, destillirte dieses Destillat wiederholt theilweise, jedesmal unter Zusatz eines gleichen Maaſses Wasser, bis die rückständige wässrige Flüssigkeit, auf welcher sich bei der ersten Destillation Oeltropfen zeigten, nicht mehr nach Brenzöl schmeckte, und bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte, stellte hierauf das Destillat in einer verschlossenen Flasche mit sehr viel Chlorcalcium einige Tage hin, und rectificirte sie nach dem Abgieſsen über frisches Chlorcalcium.

Die Gebrüder Derosne stellten das Aceton aus der bei der Destillation des krystallisirten Grünspans zuletzt übergehenden Flüssigkeit dar, und Trommsdorff gewann es durch trockne Destillation des essigsauren Natrons.

Es hält schwer, das Aceton ganz frei von Brenzöl zu erhalten, welches sich durch seinen Geruch zu erkennen gibt.

Eigenschaften. Wasserhelle sehr dünne Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,75 TROMMSDORFF; 0,7864 CHENEVIX; 0,7921 bei 18° LIEBIG; 0,822 GM.; 0,88 PROUST; 48° Bm (ungefähr 0,792) DEROSNE. Gefriert noch nicht bei — 15° CHENEVIX. Siedpunct: 55,6° LIEBIG; 56° bei 0,76 M. Druck DUMAS; 56,25° GM.; 57° REICHENBACH; 59° CHENEVIX. Verdunstet an der Luft unter beträchtlicher Erkältung. TROMMSDORFF. Dampfdichte: 2,0025 DUMAS; 2,022 KANE. — Riecht durchdringend, und zwar nach TROMMSDORFF nach Aether und etwas nach Knoblauch; nach CHENEVIX einem Gemisch von Pfeffermünzöl und Bittermandelöl ähnlich; nach GM. süfslich und angenehm, dem Essigvinester ähnlich. Schmeckt beifsend campherartig und brennend, TROMMSDORFF; anfangs brennend, dann kühlend und etwas urinos, CHENEVIX; kräftig erfrischend und beifsend brennend, hinterher süfslich und stechend, GM. — Neutral.

			LIEBIG	DUMAS	KANE	MACAIRE u. MARCET	MATTEUCCI
6 C	36	62,07	62,15	62,44	62,5	55,30	59,86
6 H	6	10,34	10,45	10,20	10,2	8,20	6,40
2 O	16	27,59	27,40	27,36	27,3	36,50	33,74
$C^6H^6O^2$	58	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

	Maafs	Dichte	Oder:	Maafs	Dichte
C-Dampf	6	2,4960	Aldehyd-Dampf	1	1,5252
H-Gas	6	0,4158	Forme-Gas	1	0,4853
O-Gas	1	1,1093			
Aceton-Dampf	2	4,0211		1	2,0105
	1	2,0105			

Das Aceton wird von CHANCEL als eine gepaarte Verbindung der Vine- und Formereihe betrachtet, $= C^4H^4O^2,C^2H^2$ (IV, 181), und von KANE als ein Alkohol etwa des Kerns $C^6H^4 = C^6H^4,H^2O^2$. — Für CHANCEL's und gegen KANE's Ansicht spricht, dass bei Zersetzungen des Acetons durch Oxydation keine Verbindungen entstehen, welche C^6 enthalten, z. B. nicht Acrolein ($C^6H^4O^2$) und Acrylsäure ($C^6H^4O^4$), sondern Verbindungen, welche der Vine- und Forme-Reihe angehören, wie Essigsäure und Ameisensäure (IV, 182); dass allen übrigen Alkoholen ein Kern zu Grunde liegt, welcher eine gleiche Zahl von Wasserstoff- und Sauerstoff-Atomen hält, wie C^2H^2, C^4H^4 und $C^{10}H^{10}$, und endlich, dass die Producte, welche KANE aus dem Aceton dargestellt hat, und welche nach Ihm dem Aether, dem Chlorafer u. s. w. entsprechen sollen, durch ihre geringe Flüchtigkeit und andere Verhältnisse zeigen, dass sie als Verbindungen, welche 12 oder mehr At. C halten, zu nehmen sind. Andererseits ist es auch bei der Ansicht von CHANCEL schwierig, von diesen von KANE erhaltenen Producten, z. B. dem Chlorpteleyl, C^6H^3Cl, und dem salpetrigsauren Pteleyloxyd, $C^6H^3NO^4 = C^6H^3X$, die rationelle Formel aufzufinden. Bei der Unsicherheit, welche noch hinsichtlich der wahren Bedeutung dieser Producte herrscht, folgen diese daher sogleich anhangsweise auf das Aceton.

Zersetzungen. 1. Das Aceton, durch eine *glühende Röhre* geleitet, verwandelt sich unter Absatz von Kohle und Bildung von etwas Wasser in dasselbe Oel (Dumasin), welches das durch trockne Destillation essigsaurer Salze erzeugte Aceton zu begleiten pflegt. LIEBIG.

2. Das Aceton ist leichter zu *entzünden* als der Weingeist und verbrennt ohne Rückstand mit leuchtender weifser, am untern Rande blauer, nicht rufsender Flamme. TROMMSDORFF, CHENEVIX. Die Flamme ist röthlich gelb, unten wenig blau; sie leuchtet wie die Flamme des Vinäthers; blofs bei dicht darüber gehaltenem kalten Metall rufst sie ein we-

nig. GM. — Bei der Verbrennung entsteht blofs Kohlensäure und Wasser, TROMMSDORFF, und keine Essigsäure, LIEBIG. — Auch die mit Acetondampf geschwängerte Luft lässt sich entzünden. — Im Dunkeln auf ein rothglühendes Eisen geschüttet, zeigt es eine blaue Flamme (Weingeist nicht). BREWSTER (*Ed. J. of Sc.* 4, 148). — Beim Aufbewahren in einer Luft haltenden Flasche erleidet das Aceton keine Veränderung. LIEBIG.

3. Trocknes *Chlorgas*, in trocknes Aceton geleitet, wird unter Erhitzung und Entwicklung von salzsaurem Gas reichlich verschluckt, ohne das Ansehen des Acetons zu verändern (nur bei Gegenwart von Wasser setzt sich Chloroform als Oel nieder); setzt man das Durchleiten des Chlors unter von aufsen angebrachter Erhitzung bis zur Beendigung der Wirkung fort, so ist das Aceton in ein chlorhaltiges schweres Oel verwandelt. LIEBIG. Dieses ist das Mesitchloral von KANE. $C^6H^6O^2 + 4Cl = C^6H^4Cl^2O^2 + 2HCl$. Selbst bei 100° und im Sonnenlichte lässt sich nicht aller Wasserstoff substituiren. DUMAS u. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 73, 91). Ungenügende Versuche mit dem Chlor stellten schon früher MACAIRE u. MARCET und MATTEUCCI an. — Bei der Destillation des Acetons mit wässrigem Chlorkalk fällt, unter Entwicklung von Chloroform, kohlensaurer Kalk nieder. LIEBIG.

4. In Berührung mit *Brom* und Kalilauge liefert das Aceton Bromoform. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 56, 120; auch *Pogg.* 31, 654). — Auch das aus Citronsäure dargestellte Aceton liefert Bromoform; fügt man zum Aceton etwas Kalilauge, hierauf überschüssiges Brom, so scheidet sich das Bromoform als ein röthliches, durch wenig Kali zu entfärbendes Oel ab. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 493). — Bildet sich aufserdem etwa Essigsäure nach der Gleichung: $C^6H^6O^2 + 6Br + 2HO = C^2HBr^3 + C^4H^4O^4 + 3HBr$, oder vielmehr essigsaures Kali nach folgender: $C^6H^6O^2 + 6Br + 3KO = C^2HBr^3 + C^4H^3KO^4 + 2KBr + HBr + HO$? — Mit *Iod* und Kalilauge bildet das Aceton kein Iodoform und auch kein iodsaures Kali, sondern setzt eine schwärzlich-pechartige Materie ab, in der Hitze zersetzbar, nicht in Wasser, aber in Weingeist löslich. BOUCHARDAT (*J. Pharm.* 23, 5).

5. Die Lösung des *Phosphors* in Aceton wird bei mehrwöchentlichem Aufbewahren oder schneller beim Erwärmen auch in völlig luftdichten Gefäfsen sauer, indem sich 3 Säuren, welche alle Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Phosphor halten, die Phosphacetsäure, Acephorsäure und Acephosgensäure nebst einer unlöslichen Kohlenphosphorverbindung erzeugen. Bei dieser Umwandlung entwickelt sich weder ein Gas, noch ein Dampf, aufser dem von Aceton, welches dabei theilweise unzersetzt bleibt, und sich als neutrale Flüssigkeit abdestilliren lässt.

Acephorsäure.

Man erhitzt reines Aceton mit sehr überschüssigem Phosphor 24 Stunden lang nahe zum Sieden in einem Kolben, der mit einer langen aufwärts gehenden, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasenen Röhre versehen und von hier an nach unten gekrümmt ist, unter Umgebung der Kugel mit kaltem Wasser, so dass die aufsteigenden Acetondämpfe sich verdichten und zurückfliefsen, destillirt hierauf bei aufgehobener Abkühlung der Kugel das unzersetzt gebliebene Aceton über, giefst den dünn syrupartigen Rückstand vom übrigen Phosphor ab, destillirt von diesem im Wasserbade noch so viel Aceton ab, dass er zu einem dicken Syrup wird, verdünnt diesen mit dem 6fachen Maafs Wasser, wobei er durch Ausscheidung eines hellgelben phosphorhaltigen Körpers milchig wird, stellt das Filtrat mit Bleioxyd bei abgehaltener Luft unter öfterem Schütteln hin, bis es neutral oder nur noch schwach sauer ist, und filtrirt die Lösung des acephorsauren Bleioxyds von

dem aus phosphacetsaurem, acephosgensaurem und etwas phosphorsaurem Bleioxyd bestehenden, weifsen Pulver ab. Man fällt aus dem Filtrate das Blei durch Hydrothion, filtrirt, sättigt mit Kalk, und reinigt den acephorsauren Kalk durch Lösen in Weingeist (wobei etwa beigemengter acephosgensaurer Kalk ungelöst bleibt), und durch Fällen des Filtrats durch Aether (wobei der etwa beigemengte phosphacetsaure Kalk gelöst bleibt). Um die Säure für sich zu erhalten, scheidet man sie am besten aus ihrem wässrigen Bleisalze durch Hydrothion.

Die wässrige Säure lässt beim Verdunsten einen hellgelben Firnifs von sehr saurem Geschmack. Dieser entwickelt beim Erhitzen fast bis zum Glühen ein (nicht von selbst entzündliches) Gas und dicke weifse Nebel, und lässt nach dem Glühen eine kohlige Masse, aus welcher Wasser Phosphorsäure zieht, während flockige Kohle bleibt.

Die Säure löst sich leicht in Wasser. Ihre Salze sind theils gummiartig, theils pulverig, entwickeln beim Erhitzen kein Phosphorwasserstoffgas, und lösen sich leicht in Wasser und auch in Weingeist. Ihre wässrige Lösung wird selbst durch Bleiessig nicht gefällt, blofs durch salpetersaures Silberoxyd, welches erst nach langer Zeit (in der Wärme sogleich) einen braunschwarzen Niederschlag hervorbringt.

Das *Ammoniaksalz* wird beim Verdunsten der Lösung im Vacuum sauer. — Das *Natronsalz* reagirt, in Weingeist gelöst, schwach alkalisch. — Das *Barytsalz* reagirt stets sauer. — Das *Kalksalz* ist ganz neutral. Es liefert bei der trocknen Destillation sauer reagirende Producte. Der darin enthaltene Phosphor wird durch concentrirte Salpetersäure nicht vollständig oxydirt, aber leicht durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter oder chlorsaurem Kali. — Das *Bleisalz* geht beim Abdampfen der wässrigen Lösung zum Theil in einen unlöslichen Zustand über. ZEISE.

Phosphacetsäure.

Man zersetzt das weifse pulverige Gemenge von phosphacetsaurem, acephosgensaurem und phosphorsaurem Bleioxyd nach dem Vertheilen in Wasser durch Hydrothion, sättigt das Filtrat mit Kalk, filtrirt den gelösten phosphacetsauren Kalk vom ungelöst bleibenden acephosgensauren und phosphorsauren Kalk ab, fällt aus dem Filtrat, welches sich beim Abdampfen leicht verändern könnte, durch salpetersaures Bleioxyd das phosphacetsaure Bleioxyd, zersetzt dieses, in Wasser vertheilt, durch Hydrothion, und verdampft das Filtrat.

So bleibt die Phosphacetsäure als hellgelber, sehr sauer schmeckender Firnifs. Dieser entwickelt beim Erhitzen viel Gas, welches sich nur zuweilen schwach entzündet, und dicke weifse Nebel, während mit flockiger Kohle gemengte Phosphorsäure bleibt.

Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser. Ihre Salze entwickeln beim Erhitzen kein Phosphorwasserstoffgas. — Das (mit acephorsaurem Baryt gemengte) *Barytsalz* ist eine farblose oder gelbliche, und neutrale, theils krystallische, theils firnifsartige Masse. Es gibt bei der trocknen Destillation ein Gas, wenig farbloses Destillat und kohligen Rückstand, und zeigt beim Erhitzen an der Luft keine Entzündung. Es wird unter Vitriolöl sogleich braun und beim Erwärmen schwarz. Es löst sich leicht in Wasser und nur sehr wenig in Weingeist, der es aus dem Wasser niederschlägt. Das wässrige Barytsalz gibt mit salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen pulverigen, mit Einfachchlorkupfer einen grünbraunen gallertartigen, mit Aetzsublimat einen weifsen voluminosen, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen reichlichen Niederschlag, der in der Kälte innerhalb ½ Stunde, beim Erwärmen sogleich schwarz wird. ZEISE.

Acephosgensäure.

Ist der wässrige phosphacetsaure Kalk vom acephosgensauren und phosphorsauren abfiltrirt (oben), so substituirt man in letzteren Salzen den Kalk durch Natron, trennt das phosphorsaure Natron vom acephosphorsauren Natron durch Krystallisiren, fällt letzteres durch salpetersaures Bleioxyd und stellt aus dem acephosgensauren Bleioxyd durch Hydrothion die freie Säure dar.

Diese bleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als ein blassgelber, sehr saurer Firnifs, welcher beim Erhitzen in viel Gas (frei von Phosphorwasserstoffgas), weifse Nebel und mit Kohle gemengte Phosphorsäure zerfällt.

Die Acephosgensäure löst sich leicht in Wasser. Ihre Salze entwickeln beim Erhitzen kein Phosphorwasserstoffgas. Von ihnen sind viele nicht oder schwer in Wasser löslich, daher das acephosgensaure Natron viele Salze fällt; es gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag (dem phosphorsauren Silberoxyd ähnlich), welcher sich langsam in der Kälte, aber schnell beim Erwärmen braunschwarz färbt. ZEISE.

Unlösliche Kohlenstoff-Phosphorverbindung.

Wenn man denselben Phosphor in der Wärme wiederholt mit neuen Mengen von Aceton behandelt, so bleibt eine graugelbe zähe Terpenthin-artige Masse. Giefst man von dieser die saure Flüssigkeit ab, und befreit sie durch Wasser von der übrigen Säure, dann durch Schwefelkohlenstoff vom übrig gebliebenen freien Phosphor, so bleibt ein dunkelgelbes Pulver. Dieses verändert sich nicht bei schwächerem Erhitzen an der Luft, liefert aber bei stärkerem Phosphor und einen kohligen Rückstand. ZEISE. [Es bleibt zu ermitteln, ob diese Verbindung frei von Wasserstoff und Sauerstoff ist.]

Der *Schwefel* liefert mit Aceton ähnliche Producte, wie der Phosphor, nur langsamer. — *Schwefelphosphor* erzeugt damit eine eigenthümliche Säure und ein stark riechendes, nicht saures Oel. ZEISE.

6. Concentrirte *Salpetersäure* zersetzt das Aceton unter heftiger Entwicklung von Wärme und Stickoxydgas, und unter Bildung von Mesitaldehyd ($C^6H^4O^2$), salpetrigsaurem Pteleyloxyd ($C^6H^3NO^4$), Essigsäure, Oxalsäure und Cyanursäure. — Aceton mit Salpetersäure von 1,25 erwärmt, entwickelt heftig Stickoxyd, und lässt einen Syrup, aus dem Oxalsäure anschiefst. TROMMSDORFF. — Mit $\frac{1}{2}$ Maafs concentrirter Salpetersäure destillirt, setzt es in der Retorte einen Oeltropfen nieder, und lässt endlich darin Oxalsäure und einen kohligen Rückstand; das dabei erhaltene Destillat, nach dem Neutralisiren mit Kali wieder destillirt, gibt, während essigsaures und salpetersaures Kali zurückbleibt, ein eigenthümliches Destillat. CHENEVIX. — In einer Proberöhre über ein gleiches Maafs concentrirter Salpetersäure geschichtet, erhitzt sich das Aceton bald bis zu heftigem stofsweisen Kochen, welches längere Zeit dauert, und wobei sich Stickoxyd von einem bitterlich ätherischen Geruch entwickelt, und lässt wenig, durch Oeltropfen getrübte, Oxalsäure haltende Flüssigkeit, aus der Wasser noch mehr Oel niederschlägt. Dieses Oel [Mesitaldehyd?] ist gelb, dicklich, schmeckt erst gewürzhaft süfs, dann äufserst scharf brennend, und lässt einen stundenlangen Eindruck auf der Zunge, wie von Verbrennung. GM. — Erhitzt man 3 Maafs Aceton mit 3 Maafs Salpetersäure 2 Mal gelinde in einer Retorte, so dass es zwar in eine Art Gährung geräth, aber kein Gas und keine salpetrige Dämpfe entwickelt, und lässt endlich bei gelinder Wärme die Hälfte des Gemisches übergehen, so bleibt in der Retorte eine Flüssigkeit, welche aus salpetersaurem Silberoxyd viel cyansaures Silberoxyd niederschlägt [es ist wohl cyanursaures Silberoxyd gemeint], und man erhält 2 Destillate, nämlich ein wässriges, welches ebenfalls das Silber reichlich fällt, und ein wasserhelles, gewürzhaft riechendes öliges, bei 80 bis 100° siedend, und bei längerem Aufbewahren Essigsäure bildend, aus 66,43 Proc. C, 10,84 H und 22,73 O zusammengesetzt, also = C^4H^3O,H = *Hydrure d'Aldehyde.* Dieses Oel, mit Chlorgas behandelt, verwandelt sich unter Salzsäurebildung in ein Oel, welches 35,2 Proc. C, 4,5 H und 60,3 O + Cl hält, also C^4H^3O,Cl = *Chlorure d'Aldehyde* ist. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 318). — Ein Gemisch von 2 Maafs Aceton und 1 Maafs concentrirter Salpetersäure entwickelt beim Erwärmen viel salpetrige Dämpfe, unter einem so starken Aufbrausen, dass es bei fortgesetztem Erhitzen bis zur Zerschmetterung der Retorte steigen kann. Erwärmt man blofs bis zu anfangendem Aufbrausen, hemmt dieses dann durch Eintauchen des Gefäfses in kaltes Wasser, erwärmt dann wieder bis zum Aufbrausen, kühlt wieder ab, und wiederholt dieses öfters, so schlägt zum Gemisch gefügtes Wasser ein blassgelbes öliges Gemisch von Mesitaldehyd und salpetrigsaurem Pteleyloxyd nieder, in welchem das Mesitaldehyd um so mehr vorwaltet, je weiter die Zersetzung gediehen ist. Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst in der Wärme fast gar nicht ein, und lässt das Aceton unverändert übergehen. KANE.

7. Mit wässriger *Iodsäure* erwärmt, bildet das Aceton, ohne usscheidung von Iod, ein eigenthümliches Oel. MILLON.

8. Das Aceton mischt sich mit *Vitriolöl* unter starker Wärmeentwicklung und unter dunkelbrauner oder, bei Vermeidung der Erhitzung, hellbrauner Färbung. Je nach dem Verhältnisse und der Temperatur können hierbei Mesitäther ($C^6H^5O = C^{12}H^{10}O^2$), Mesitylen ($C^6H^4 = C^{12}H^8$), eine wachsartige Materie, Mesityl-Schwefelsäure, Mesityl-Ueberschwefelsäure und schweflige Säure erzeugt werden. — 2 Maafs Aceton, mit 1 Maafs Vitriolöl erhitzt, liefern unter Rücklassung einer kohligen Substanz 2 nach schwefliger Säure riechende Destillate, von welchen das obere gelb, das untere, am meisten betragende, weifs ist. CHENEVIX. — Das Gemisch von Aceton und Vitriolöl entwickelt beim Erhitzen keinen Aether; nach der Verdünnung mit Wasser durch Baryt neutralisirt, liefert es, neben schwefelsaurem Baryt, ein lösliches Barytsalz, vielleicht weinschwefelsauren Baryt. LIEBIG. — Mischt man gleiche Maafse allmälig unter Abkühlen, so hält das dunkelbraune Gemisch Mesitylen, eine wachsartige Materie und etwas Mesitäther, die sich bei Wasserzusatz als eine dickliche Schicht erheben. Mischt man rasch und ohne Abkühlung 1 Th. Aceton mit 2 Th. Vitriolöl, so entsteht unter Entwicklung schwefliger Säure ein dunkelbraunes Gemisch, welches Mesityl-Ueberschwefelsäure nebst wenig Mesityl-Schwefelsäure hält. Bei 2 Maafs Aceton auf 1 Maafs Vitriolöl entsteht Mesitylschwefelsäure. Letzteres Gemisch lässt bei gelindem Erwärmen wässrige schweflige Säure und darauf schwimmendes gelbliches Oel, $^1/_4$ des Acetons betragend, überdestilliren, welches ein Gemisch von Aceton, Mesitylen und einem andern Oel ist, dessen Siedpunct höher liegt, als der des Mesitylens. KANE. — Die bei der Destillation von 2 Maafs Aceton und 1 Maafs Vitriolöl neben dem Gemisch von Mesitylen und Aceton übergegangene wässrige Schicht hält aufser der schwefligen Säure auch Essigsäure, durch Baryt zu scheiden; in der Retorte bleibt eine grünliche wachsartige Materie, mit Schwefel gemengt. PLANTAMOUR (*Ann. Pharm.* 31, 326).

9. Mit verglaster *Phosphorsäure* mischt sich das Aceton unter Wärmeentwicklung zu einer dunkelbraunen Masse, welche nur sehr wenig Mesitylphosphorsäure hält. KANE.

10. Das Aceton absorbirt reichlich das *salzsaure Gas*, eine braune Flüssigkeit bildend. CHENEVIX. Diese braune, dickliche, schwere und sehr saure Flüssigkeit hält viel Chlormesityl ($C^6H^5Cl = C^{12}H^{10}Cl^2$), welches sich durch Wasser fällen lässt, jedoch zugleich Mesitäther und unzersetztes Aceton haltend. KANE. — Destillirt man die braune Flüssigkeit über kohlensaures Kali, so erhält man ein wasserhelles und ein leichteres gelbliches Destillat; letzteres riecht aromatisch, schmeckt heifs und ölig, mischt sich nur wenig mit Aceton, löst sich in 40 Th. Wasser, und gibt durch kein Reagens Salzsäure zu erkennen, fällt aber reichlich die Silberlösung, wenn es über ihr abgebrannt wird. CHENEVIX. Wässrige Salzsäure gibt mit Aceton ein dunkelbraunes Gemisch, aus welchem sich das Aceton durch Destillation fast unverändert wieder erhalten lässt. KANE.

11. Durch Mischen mit der doppelten Menge *Fünffachchlorphosphors* wird das Aceton ebenfalls in Chlormesityl verwandelt. KANE.

12. Beim Zusammenbringen von *Iod* und *Phosphor* zugleich mit Aceton bildet sich, unter reichlicher Entwicklung von Hydriod-Gas, Iodmesityl (vielleicht C^6H^5J), welches sich überdestilliren lässt, Iodpteleyl (vielleicht C^6H^3J), welches in der rückständigen Flüssigkeit in goldgelben Schuppen schwimmt, und mesitylunterphosphorige

Säure, welche beim Erkalten dieser Flüssigkeit in seidenglänzenden Nadeln anschiefst. KANE. — Bei diesem Processe geht viel Aceton und nur wenig Iodmesityl über; der rückständige Syrup hält keine mesityl-unterphosphorige Säure, sondern zerfällt beim Mischen mit Wasser in zwei Schichten, von welchen die obere Iodmesityl zu sein scheint, während die untere phosphorige Säure und Hydriod hält. Aufserdem hat sich gelbrothes Phosphoroxyd abgesetzt. PLANTAMOUR (*Ann. Pharm.* 31, 327).

13. Das Aceton, mit wässrigem *zweifachchromsauren Kali* [und Schwefelsäure?] erwärmt, liefert viel Essigsäure und Kohlensäure, keine Ameisensäure. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 149; auch *Ann. Pharm.* 35, 160). $C^6H^6O^2 + 8O = C^4H^4O^4 + 2CO^2 + 2HO$. — Auch GOTTLIEB (*Ann. Pharm.* 52, 130) erhielt hierbei Essigsäure, und keine Metacetsäure, $C^6H^6O^4$. — Bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure geht das Aceton unverändert über; wendet man, statt der verdünnten, concentrirte Schwefelsäure an, so entstehen dieselben Producte, wie wenn kein Braunstein vorhanden wäre. KANE.

14. Mit trocknem *Zweifachchlorplatin* erzeugt das Aceton unter Wärmeentwicklung und schwarzbrauner Färbung Salzsäure, eine flüchtige, stark die Augen reizende Materie, Acechlorplatin, Aceplatinoxydul und rohes Platinharz.. ZEISE. — Mengt man das gepulverte Zweifachchlorplatin mit weniger Aceton zu einem Brei, welcher schwarzbraun gefärbt ist, so entwickelt dieser bei eintägigem Aufbewahren in einer Flasche Salzsäure und eine die Augen reizende Materie, und wird durch Bildung von krystallisirtem Acechlorplatin (20 Proc. des angewendeten Zweifachchlorplatins betragend) grützeartig. — Die anfangs rothbraune Lösung von 1 Th. Zweifachchlorplatin in 10 Th. Aceton wird bald schwarzbraun bis zur Undurchsichtigkeit, liefert bei der Destillation Aceton mit viel Salzsäure (wobei sich noch ein besonderer Geruch zeigt), und lässt einen Syrup. Beim Behandeln desselben mit Wasser bleibt der gröfste Theil als ein schwarzbrauner Theer, *rohes Platinharz*, ungelöst; das wässrige Filtrat fängt nach 10 Minuten an, Acechlorplatin als gelbes Krystallpulver abzusetzen, welches nach mehreren Tagen 5 Proc. des angewendeten Zweifachchlorplatins beträgt. Die davon abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit liefert bei der Destillation zur Hälfte unter lebhaftem Schäumen, aber ohne Gasentwicklung, eine Flüssigkeit, welche Salzsäure, Aceton und einen besondern Stoff hält; die in der Retorte rückständige Flüssigkeit setzt unter Entfärbung sehr viel schwarzes Pulver von Aceplatinoxydul ab, dem sich zuletzt metallisches Platin beimengt. Lässt man dagegen die vom Acechlorplatin abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit kalt im Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat verdunsten, so bleibt ein Salzsäure-reicher Syrup, der mit Wasser wieder in rohes Platinharz und eine braune Flüssigkeit zerfällt, die beim Stehen Acechlorplatin absetzt. ZEISE. s. diese Producte im Anhang zum Aceton (IV, 800).

15. Bei gleichzeitiger Einwirkung von *Ammoniak* und *Schwefel* auf das Aceton entstehen vorzüglich Thakceton, Akcethin, Therythrin, Melathin, ein braunes Harz und Elathin. ZEISE.

a. Sättigt man Aceton mit trocknem Ammoniakgas, dann mit Schwefel, dann wieder mit Ammoniakgas, dann wieder mit Schwefel, wobei unter Wärmeentwicklung eine erst grüne, dann braungelbe, dann braune Färbung eintritt, so erhält man endlich eine rothbraune, dickflüssige, stark alkalische Masse von sehr widrigem, an Hydrothion erinnernden Geruche. Diese, in Weingeist oder Aceton völlig lösliche Masse zerfällt bei der Behandlung mit Aether in ein ungelöst bleibendes braunes Harz und in eine braune Lösung, aus welcher Wasser *Thakceton* fällt.

b. Erhitzt man die rothbraune durchsichtige Masse bei Abhaltung aller Feuchtigkeit im Destillirapparate allmälig von 50 bis auf 95°, so entwickelt sich zuerst Ammoniak und Hydrothion-Ammoniak, dann geht zugleich eine hellgelbe Flüssigkeit über, welche Ammoniak, Hydrothion-Ammoniak, Wasser, wenig Aceton und wenig von einem aufgelösten Oele hält.

c. Zwischen 95 und 120° erhält man 2 Destillate, von welchen das untere wässrig und gelb, das obere ölartig und braun ist.

d. Zwischen 120 und 200° erhält man ein dickflüssiges Oel (worin vorzüglich *Elathin*), und ein krystallisches Sublimat, aus Hydrothion-Ammoniak, *Akcethin* und andern Producten gemengt.

e. Unterbricht man bei 200° die Destillation, und zieht den braunschwarzen Rückstand, welcher bis dahin ruhig floss, mit Aether, welcher vorzüglich *Akcethin* und einen *braunen harzartigen Körper* aufnimmt, hierauf mit Weingeist aus, so bleibt wenig *Melathin;* der weingeistige Auszug hält *Therythrin*, durch Wasser als ein braunrothes Pulver fällbar; der ätherische Auszug lässt bei allmälig steigender Hitze zuerst reinen Aether, dann ölhaltenden Aether, dann braunes Oel mit Wasser überdestilliren, und liefert von 170 bis 200° ein, gröfstentheils aus *Akcethin* bestehendes krystallisches Sublimat.

f. Unterbricht man bei 200° die Destillation des ätherischen Auszugs *e*), und behandelt den Rückstand in der Retorte wieder mit Aether, dann mit Weingeist, so verhält sich dieser zweite ätherische und weingeistige Auszug dem ersten ähnlich; namentlich liefert der zweite ätherische bei der Destillation wieder *Akcethin*, und so 8 mal nach einander.

g. Wird dagegen die Destillation von *d*) weiter von 200 bis zu 275° fortgesetzt, so liefert der braunschwarze Rückstand unter starkem Aufblähen noch einige flüchtige Producte, und erstarrt dann zu einer grauschwarzen, schwammigen, spröden, der Kooke ähnlichen Masse, zu $^3/_4$ aus *Melathin* bestehend, welches nach dem Ausziehen der Masse mit Weingeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Aether zurückbleibt.

Thakceton. — Nach *a*) als gelber Niederschlag zu erhalten, oder besser auf folgende Weise: Man neutralisirt die rothbraune dickflüssige Masse *a* mit in Aether gelöster Oxalsäure, filtrirt vom oxalsauren Ammoniak und Therythrin-artiger Materie und harziger Materie ab, mischt das Filtrat mit Wasser, fällt aus dem Filtrat die übrige Oxalsäure durch etwas Gyps, dampft das Filtrat ab, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, filtrirt ihn vom schwefelsauren Ammoniak ab, und lässt ihn über Vitriolöl verdunsten. So bleibt das Thakceton als ein braungelber amorpher neutraler Firnifs. Es liefert bei der trocknen Destillation unter starkem Aufblähen Hydrothion-Ammoniak und dunkelbraunes Oel, dem Hirschhornöl ähnlich riechend, und lässt viel, an Stickstoff und Schwefel reiche, Kohle. Es entwickelt beim Erwärmen mit Kali viel Ammoniak. Es löst sich reichlich und mit starker Färbung in Wasser, auch leicht in Weingeist, sparsam in Aether. Die concentrirte wässrige Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelbweifsen, sich beim Erwärmen bräunenden Niederschlag, fällt aber nicht Bleizucker und Bleiessig.

Akcethin. — Man löst das unter *e*) und *f*) erhaltene Sublimat in möglichst wenig heifsem Weingeist, lässt die Lösung etwas an der Luft verdunsten, presst die erzeugten Krystalle zwischen Papier aus, und reinigt sie durch Umkrystallisiren. — Citronengelbe, durchsichtige, stark glänzende, geruchlose Rhomboeder. Sie schmelzen ungefähr bei 150° zu einer klaren, schwefelgelben Flüssigkeit, die bei stärkerer Hitze rothbraun und dickflüssig wird, aber beim Erkalten zu einer gelben strahligen Masse erstarrt. Bei noch stärkerem Erhitzen verwandelt sich das Akcethin in einen gelblichen Dampf, und sublimirt sich unzersetzt als gelber krystallischer Körper; nur wenn der Retortenhals zu heifs ist, entwickelt sich unter Absatz von Kohle etwas Hydrothion-Ammoniak. An der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer schwarzbraunen Masse, ohne vorher deutlich in Brand zu gerathen. Es wird durch erwärmte Salpetersäure unter Abscheidung schwefelartiger Flocken zerstört, und liefert beim Kochen Schwefelsäure. Mit concentrirtem Kali entwickelt es erst beim Kochen Ammoniak. — Es löst sich schwer in Wasser und in kalter verdünnter Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure; leichter in Aether, noch leichter in Weingeist und Aceton. Die gelben schwach alkalisch reagirenden Lösungen lassen sich ohne Zersetzung kochen; sie fällen nicht die Salze des Eisens oder Bleis, geben aber mit Silberlösung (wenn sie verdünnt ist, erst nach einiger Zeit) einen hellgelben starken und voluminosen Niederschlag, welcher in 5 Minuten zu einem schneeweifsen Pulver zusammenfällt.

Therythrin. — Das unter *e*) aus dem weingeistigen Auszuge durch Wasser gefällte braunrothe Pulver. Es schmilzt über 100° harzartig, entwickelt in stärkerer Hitze Hydrothion-Ammoniak und ein braunes widrig riechendes Oel, und lässt eine glänzende, sehr verbrennliche Kohle. Es löst sich fast gar nicht in Wasser, aber reichlich und unzersetzt, mit tief braunrother Farbe, in Vitriolöl, so wie in concentrirtem Kali. Es löst sich reichlich, mit braunrother Farbe, in Schwefelkohlenstoff, Weingeist und Aceton, wenig in Aether. Die weingeistige Lösung lässt beim Verdunsten das Therythrin als dunkelrothes sprödes amorphes Harz; sie fällt nicht Bleizucker, aber Silberlösung dunkelroth. — Wenn man bei der Bereitung des Thakcetons die rothbraune dicke Masse mit in Aether gelöster Oxalsäure behandelt, so bleibt eine Masse, aus welcher Weingeist eine Therythrin-artige Materie zieht, daraus durch Wasser fällbar.

Melathin. — Unter *g*) erhalten. Schwarz. Liefert bei der trocknen Destillation ohne Schmelzung ein Gas, reich an Hydrothion, und eine Spur Oel, und lässt eine schwierig verbrennliche Kohle. Beim Glühen mit Kalihydrat entwickelt es viel Ammoniak, während der Rückstand viel Schwefelkalium hält; dieses bildet sich beim Kochen des Melathins mit concentrirtem Kali nur in geringer Menge. Beim Erwärmen mit Salpetersäure bildet es eine braune Lösung, aus welcher Wasser viele bräunliche Flocken fällt, während die Flüssigkeit braun bleibt. Auch mit Vitriolöl liefert es eine braune Lösung, aus welcher Wasser braune Flocken niederschlägt. In Salzsäure, so wie in Wasser löst es sich gar nicht, und in Schwefelkohlenstoff, Weingeist, Aether und Aceton sehr wenig.

Brauner harzartiger Körper. — Er entsteht in grofser Menge und begleitet die übrigen Producte. Man kann ihn entweder bei der Darstellung des Thakcetons mittelst in Aether gelöster Oxalsäure gewinnen (IV, 790). Die filtrirte dunkelbraune ätherische Flüssigkeit lässt ihn bei Zusatz von genug Wasser als eine pechartige Materie fallen, welche man wieder in Aether löst, wieder durch Wasser fällt, und in Weingeist löst, der, nach dem Abfiltriren von einem schwarzen Körper, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet wird, worauf man den Rückstand in Aether löst und die Lösung wieder im Vacuum verdunstet. Dieses wiederholte Verdunsten bezweckt die Verflüchtigung eines beigemengten flüchtigen Oels; höhere Temperatur beim Verdunsten könnte Zersetzung bewirken. — Oder man zieht den Rückstand, welcher nach der Destillation der rothbraunen dicken Masse bis auf 200 geblieben ist, *e*), mit Aether aus, fällt das Filtrat durch Wasser, wobei Akcethin gelöst bleibt, löst den Niederschlag in Aether, und verdunstet die Lösung zuerst bei gelinder Wärme, dann im Vacuum über Vitriolöl. — Der auf eine dieser zwei Weisen erhaltene harzige Körper ist amorph, durch Hitze zersetzbar, und löst sich nicht in Wasser, aber in Aether, Weingeist und Aceton.

Elathin. — Findet sich vorzüglich in dem Oele, welches (unter *d*) bei der Destillation der rothbraunen dicken Masse zwischen 120 und 180° übergeht. Man löst das Oel in Aether, mischt das Filtrat mit Weingeist, fügt Wasser hinzu, wodurch ein wässriges Gemisch erhalten wird, welches vorzüglich Akcethin enthält, und eine alkalische ölige Flüssigkeit, welche man durch in Aether gelöste Oxalsäure neutralisirt, worauf man filtrirt, das Filtrat so lange mit Wasser schüttelt, als sich dieses gelb färbt, hierauf durch Schütteln mit Chlorcalcium trocknet, und endlich bei gewechselter Vorlage destillirt. Zuerst kommt der Aether, dann zwischen 140 und 150° das Elathin, und zuletzt ein braunes trübes Oel. — Das Elathin ist ein bräunlichgelbes Oel, leichter als Wasser, und von eigenthümlichem sehr widrigen Geruche. Es erleidet bei der Destillation eine theilweise Zersetzung. Es entzündet sich schwierig und verbrennt mit stark rufsender Flamme, unter Bildung von schwefliger Säure. Mit concentrirtem Kali unter Schütteln hingestellt, erzeugt es ziemlich viel Schwefelkalium. Seine anfangs klare Lösung in weingeistigem Kali setzt allmälig ein weifses Pulver ab. In Wasser ist es nicht löslich.

Auch ein *indigblauer, Schwefel-haltender indifferenter Körper* lässt sich aus der rothbraunen dicklichen Masse darstellen. Zeise.

16. Gepulvertes *Kalihydrat* erhitzt sich stark mit wasserfreiem Aceton, färbt es hellgelb, und schwillt darin zu einer dunkelbraunen Masse auf, welche bei Wasserzusatz in ein braunes öliges Gemisch von Xylitöl und Xylitharz, und in eine wässrige Lösung zerfällt, welche, aufser unzersetztem Aceton, essigsaures Kali und Holzgeist enthält. Löwig u. Weidmann. — Fügt man unter Abkühlung von aufsen zu 1 Th. Aceton nach und nach 2 Th. Kalihydrat, und mischt die Masse nach 8 Tagen mit Wasser, so erhebt sich ein braunes Oel. — *a.* Das Oel mit Wasser destillirt, welches man erneuert, so lange mit ihm noch Oel übergeht, zerfällt in übergehendes *Xylitöl* und zurückbleibendes *Xylitharz.* — Das *Xylitöl* wird durch Schütteln mit Chlorcalcium und Destillation, wobei es ziemlich stetig bei 200° siedet, gereinigt. Es hält 81,32 Proc. C, 10,19 H und 8,47 O, ist also = $C^{12}H^9O$, und kommt sowohl in seiner Zusammensetzung, als in seinem Geruch, Geschmack, Siedpunct, und in seiner Löslichkeit in Aether und Weingeist ganz mit dem aus Lignon zu erhaltenden Xylitöl überein. — Das *Xylitharz,* durch Lösen in Weingeist und Abdampfen des Filtrats gereinigt, ist rothbraun und spröde, wird zwischen 16 und 20° zähe, löst sich nicht in Kalilauge, und hält 79,48 Proc. C, 9,65 H und 10,87 O, kommt also mit dem Xylitharz aus Lignon überein. — *b.* Die wässrige gelbe alkalische Flüssigkeit entfärbt sich beim Neutralisiren mit Schwefelsäure unter Ausscheidung einer Spur Harz, und liefert bei der Destillation zuerst Aceton mit Holzgeist (durch Destillation über Chlorcalcium, welches den Holzgeist zurückhält, vom Aceton zu scheiden), hierauf bei verstärkter Hitze ein wenig Essigsäure, und der Rückstand hält nichts Organisches mehr. Löwig u. Weidmann. [Die von diesen Chemikern für die Bildung der genannten Producte gegebenen Gleichungen ermangeln der Wahrscheinlichkeit.] — Kalihydrat mit Aceton befeuchtet, bildet an der Luft unter Sauerstoffabsorption etwas essigsaures Kali, aber vorzüglich nur, wenn das Aceton etwas Brenzöl hält Liebig.

17. In Dampfgestalt mit *erhitztem Kalihydrat* in Berührung, zersetzt sich das Aceton theils in Sumpfgas und kohlensaures Kali, theils, wohl bei schwächerer Hitze, in essigsaures und ameisensaures Kali. $C^6H^6O^2 + 2(HO,KO) = C^4H^8 + 2(KO,CO^2)$; und $C^6H^6O^2 + 4HO + 2KO = C^4H^3KO^4 + C^2HKO^4 + 6H$. — Wird der Acetondampf durch eine gläserne oder eiserne U-Röhre geleitet, worin Kalihydrat zum Schmelzen erhitzt ist, so erhält man Sumpfgas mit wenig kohlensaurem Gas. Persoz (*Rev. scientif.* 1, 51). — Eben so gibt der Acetondampf, über erhitztes Kalk-Kalihydrat geleitet, welches sich erst gelb, dann wieder weifs färbt und mit Kohlensäure beladet, Sumpfgas, nur mit einigen Proc. Wasserstoffgas gemengt. Dumas u. Stas (*Ann. Chim. Phys.* 73, 149). — Beim Durchleiten von Acetondampf durch heifses Kalk-Kalihydrat entsteht viel essigsaures und ameisensaures Kali. Gottlieb (*Ann. Pharm.* 52, 130).

18. *Kalium* und *Natrium* erhitzen sich heftig mit dem Aceton, und liefern ähnliche Producte, wie Kalihydrat. — Kalium bildet mit Aceton unter starker Wärmeentwicklung eine gelbbraune dickliche Flüssigkeit, welche essigsaures Kali hält, und über welche sich ein grünes, nach Pfeffermünze riechendes Oel erhebt. Matteucci. — Dieses Oel ist die Lösung einer klebrigen harzigen Materie in Aceton. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 49, 208). — Natrium bildet mit Aceton unter Erhitzung und Aufbrausen eine dicke dunkelbraune Masse. Gm. — Wirkt das Kalium in gröfserer Menge ein, so bewirkt es Gasentwicklung und eine bis zur Entzündung steigende Erhitzung, wobei sich Kohle ausscheidet. Fügt man das Kalium nach und nach, im Verhältniss, als es verschwindet, zum Aceton, unter Abkühlung von aufsen, so erfolgt die Zersetzung ruhig unter gelindem Kochen, aber ohne Entwicklung eines permanenten Gases. Anfangs setzt sich dabei ein bräunliches stark alkalisches Pulver ab, welches sich aber bald wieder löst. Die endlich gebildete Masse löst sich in Wasser unter Ausscheidung eines Oels. Das Oel ist ein Gemisch von Xylitöl (80,81 Proc. C, 10,32 H und 8,87 O

haltend) und von Xylitharz (worin 79,75 Proc. C, 9,14 H und 12,11 O). — Die wässrige rothe alkalische Lösung setzt beim Sättigen mit Schwefelsäure einige Harzflocken ab, und liefert bei der Destillation zuerst Aceton und vielleicht auch Holzgeist, dann wenig Essigsäure. LÖWIG u. WEIDMANN. Vgl. auch LÖWIG (*Pogg.* 42, 410).

Verbindungen. Das Aceton mischt sich mit *Wasser* nach jedem Verhältnisse. CHENEVIX, GM., LIEBIG.

Es löst bei Mittelwärme wenig *Phosphor* und noch weniger *Schwefel*. CHENEVIX.

Es löst langsam das Kalihydrat mit dunkelgelber Farbe, CHENEVIX [hierbei tritt Zersetzung ein]; es mischt sich nicht mit concentrirter Kalilauge, LIEBIG.

Es löst die meisten Salze, die in Weingeist löslich sind, nicht auf, namentlich nicht das *Chlorcalcium*. LIEBIG. — Das Chlorcalcium schwillt jedoch im Aceton zu einer weifsen Masse auf. GM. — Schüttelt man wässriges Chlorcalcium mit Aceton, so bilden sich in der Ruhe 2 Schichten, von welchen die obere Aceton ist, die untere wässriges Chlorcalcium, welches Aceton hält, aber von diesem scheidet sich bei jedesmaligem Erwärmen der unteren Schicht ein Theil nach oben aus. LIEBIG u. PELOUZE (*Ann. Pharm.* 19, 287). — Die Lösung des Chlorcalciums in Weingeist oder in Holzgeist vermag viel Aceton aufzunehmen. REICHENBACH. Fügt man zu 3 Maafs einer gesättigten Lösung des Chlorcalciums in Weingeist 1 Maafs Aceton, so wird es zwar aufgenommen, aber unter Fällung von Chlorcalcium; fügt man zu diesem Gemisch mehr Aceton, so scheidet sich alles Chlorcalcium aus; fügt man statt dessen einige Tropfen Wasser hinzu, so erhebt sich das Aceton als besondere Schicht über die wässrig-weingeistige Chlorcalciumlösung. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 10, 320).

Das Aceton mischt sich mit wässrigem *Dreifach-Chlorgold* gleichförmig; bringt man aber hierzu noch trocknes Dreifach-Chlorgold, so erhebt sich gelbes, mit Chlorgold beladenes Aceton über die wässrige Schicht. DEROSNE.

Es mischt sich mit *Aether* und *Weingeist*, so wie mit vielen *Ester-* und *Afer-Arten* nach allen Verhältnissen.

Es mischt sich mit *flüchtigen Oelen* und löst viele *Campher-arten*, *Fette* und *Harze*.

Anhang zum Aceton.

Zersetzungsproducte des Acetons, die sich noch nicht mit Sicherheit in das System einreihen lassen.

Mesitylen. $C^6H^4 = C^{12}H^8$.

KANE. *Pogg.* 44, 474; auch *J. pr. Chem.* 15, 131.

Bei der Destillation von 2 Maafs Aceton mit 1 Maafs Vitriolöl bei gelinder Wärme geht unter geringem Schäumen wässrige schweflige Säure und ein darauf schwimmendes gelbliches Oel über, $\frac{1}{4}$ des Acetons betragend. Man wäscht es mit Wasser, destillirt es im Wasserbade, bis das beigemischte Aceton verflüchtigt ist, und lässt dann bei gewechselter Vorlage und verstärkter Hitze das Mesitylen übergehen; doch destillirt man nicht bis zur Trockne, um die Beimischung eines fixeren Oels zu verhindern. Das erhaltene Mesitylen wird

durch 24stündiges Zusammenstellen mit Chlorcalcium, Decanthiren und Destilliren gereinigt. KANE.

Wasserhelles sehr leichtes Oel, ungefähr bei 135,5° kochend, von geringem Knoblauchgeruch. KANE. Spec. Gew. des Dampfs = 2,914. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* 70, 101).

			KANE.		Maafs.	Dampfdichte.
12 C	72	90	89,61	C-Dampf	12	4,9920
8 H	8	10	10,34	H-Gas	8	0,5544
$C^{12}H^8$	80	100	99,95	Mesitylendampf	2	5,5464
					1	2,7732

KANE nimmt die Formel C^6H^4 an, und betrachtet es als den Kern, welcher mit H^2O^2 das Aceton bildet, wie das Vine C^4H^4 mit H^2O^2 den Weingeist. CAHOURS zieht in Folge Seiner Bestimmung der Dampfdichte die Formel $C^{12}H^8$ vor; aber auch für $C^{12}H^8$ ist der von KANE bestimmte Siedpunct von 135° zu hoch, SCHRÖDER (*Pogg.* 67, 49). Diesem Siedpuncte würde, wenn man GERHARDT's Berechnung (IV, 51 bis 52) anwendet, die Formel $C^{18}H^{12}$ genau entsprechen. Vielleicht war dem Mesitylen von KANE etwas von dem zuletzt übergehenden fixeren Oele, dessen Er erwähnt, beigemischt, und desshalb ein zu hoher Siedpunct gefunden.

Das Mesitylen verbrennt mit heller, stark rufsender Flamme. Es absorbirt, sich stark erhitzend, reichlich Chlorgas, entwickelt unter Aufbrausen salzsaures Gas und erstarrt zu einer nadelförmigen Masse von Chlorpteleyl, C^6H^3Cl. — Es wird durch kochende Salpetersäure zu Mesitaldehyd. KANE. — Es verwandelt sich beim Mischen mit einem Gemisch von gleichviel rauchender Salpetersäure und rauchendem Vitriolöl sogleich und ohne sich zu erhitzen, in die krystallische Verbindung $C^6H^3NO^4$. CAHOURS (*Compt. rend.* 24, 555). [Diese ist von KANE's salpetrigsaurem Pteleyloxyd, welches zwar dieselbe Zusammensetzung hat, aber flüssig ist, verschieden, und vielleicht als $C^{12}H^6X^2$ zu betrachten]. — Auch durch Vitriolöl wird das Mesitylen zersetzt, nicht durch wässrige Alkalien. KANE.

Das Mesitylen löst das *Iod* zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die sich auch in der Sonne nicht verändert. KANE.

Iodpteleyl.

KANE: *Pogg.* 44, 487; auch *J. pr. Chem.* 15, 146.

Weil KANE einige Zeit annahm, das hypothetische Radical C^6H^3 finde sich in der Ulminsäure, so nannte Er es (nach πτελέα, Ulme) Pteleyl.

Destillirt man Aceton mit Iod und Phosphor, so schwimmen in der rückständigen Flüssigkeit goldglänzende Schüppchen von Iodpteleyl herum, welche man nach hinreichendem Wasserzusatz aufs Filter bringt, wäscht und trocknet, wobei sie an Glanz verlieren, und ein goldgelbes Pulver darstellen. Dasselbe erhebt sich beim Erhitzen fast bis zum Glühen als ein goldfarbiges Sublimat. Aber beim Durchleiten des Dampfes durch eine glühende Röhre wird Iod frei und Kohle abgeschieden. — Es löst sich nicht in Wasser, aber in Aether, aus dem es sich in glänzenden Flittern absetzt. — Wahrscheinlich hat es die Formel: C^6H^3J. KANE.

Chlorpteleyl. C^6H^3Cl.

KANE. *Pogg.* 44,486; auch *J. pr. Chem.* 15, 145.

Man leitet durch Mesitylen so lange Chlorgas, bis die Flüssigkeit zu einer nadelförmigen Masse erstarrt, lässt diese aus der heifsen Lösung in Aether durch Erkälten krystallisiren, wobei das unzersetzt gebliebene Mesitylen in der Mutterlauge bleibt, reinigt durch Umkrystallisiren und trocknet die Krystalle zwischen Papier, nicht an der Luft.

Weifse glänzende 4seitige Säulen, dem schwefelsauren Chinin ähnlich, erst in starker Hitze, aber ohne Zersetzung verdampfbar, auch in trocknem

Ammoniakgas unverändert sublimirbar und durch weingeistiges Kali nicht zersetzbar. — Nicht in Wasser, aber in Weingeist löslich. KANE.

			KANE.
6 C	36	48,39	49,91
3 H	3	4,03	4,17
Cl	35,4	47,58	
C^6H^3Cl	74,4	100,00	

Salpetrigsaures Pteleyloxyd. $C^6H^3NO^4 = C^6H^3X$.

KANE. *Pogg.* 44, 489; auch *J. pr. Chem.* 15, 148.

Man erwärmt ein Gemisch von 2 Maafs Aceton und 1 M. concentrirter Salpetersäure blofs bis zum anfangenden Aufbrausen, kühlt dann das Gefäfs in kaltem Wasser ab, bis das Aufbrausen aufhört, erwärmt es dann wieder bis das Aufbrausen anfängt und erkältet es wieder, und so wiederholt, doch nicht zu oft, verdünnt hierauf das Gemisch mit seinem 6fachen Volum Wasser, und befreit die sich hierbei niedersenkende blassgelbe Flüssigkeit durch Wasser von aller Säure, und endlich durch Chlorcalcium vom Wasser. So erhält man ein Gemisch von salpetrigsaurem Pteleyloxyd mit um so mehr Mesitaldehyd verunreinigt, je stärker die Zersetzung war, daher man sich hiervor zu hüten hat, da keine genaue Scheidung möglich ist.

Dünne Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Zeigt bei 100° noch keine Verflüchtigung. Riecht und schmeckt durchdringend, etwas süfslich.

			KANE.
6 C	36	42,35	44,57
3 H	3	3,53	4,02
N	14	16,47	
4 O	32	37,65	
$C^6H^3NO^4$	85	100,00	

Nach KANE = C^6H^3O,NO^3; nach der Substitutionstheorie = $C^6H^3(NO^4)$ = C^6H^3X. — Den bei der Analyse gefundenen Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff erklärt KANE aus der Beimischung von Mesitaldehyd.

Die Verbindung explodirt heftig bei stärkerem Erhitzen, so dass kleine Mengen das Gefäfs zerschmettern, daher man die Verbindung nicht durch Destillation reinigen kann; hierbei entstehen salpetrige Dämpfe, und den Boden reichlich bedeckende Kohle. Damit getränktes Papier brennt nach dem Trocknen wie Zunder [wie trocknet man das Papier?]. — Unter Wasser zersetzt sich die Verbindung allmälig. — In Alkalien löst sie sich mit dunkelbrauner Farbe. KANE.

Diese Verbindung scheint, wenn man sie in absolutem Weingeist löst, und mit Kali erhitzt, Essigvinester zu liefern. CHANCEL (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 356).

Mesitäther oder Mesityloxyd. $C^6H^5O = C^{12}H^{10}O^2$.

KANE. *Pogg.* 44, 475; auch *J. pr. Chem.* 15, 133.

Darstellung. 1. Man mischt Aceton mit Vitriolöl zu gleichen Maafsen allmälig und unter Abkühlen des Gefäfses mit kaltem Wasser, um alle stärkere Erhitzung, wodurch unter Entziehung alles Wassers Mesitylen gebildet werden würde, und alle Entwicklung schwefliger Säure zu vermeiden, fügt zum dunkelbraunen Gemisch, welches neben Mesitylen und einer wachsartigen Materie wenig Mesitäther hält, nach völliger Abkühlung das doppelte Maafs Wasser, hebt nach einigem Hinstellen die obere dickliche Schicht mittelst des Stechhebers ab, und destillirt sie dem kleineren Theile nach über etwas Kalk, indem der Mesitäther zuerst übergeht, der jedoch auf diese Weise nicht wohl ganz rein zu erhalten ist.

2. Man versetzt die Lösung des unreinen Chlormesityls in Weingeist mit so viel weingeistigem Kali, bis das Gemisch stark alkalisch ist, erwärmt einige Zeit, verdünnt mit dem 8fachen Maafse Wasser, trocknet das sich in geringer

Menge abscheidende gelbe Oel über Chlorcalcium, und destillirt bei gewechselter Vorlage, indem zuerst etwas dem angewandten Mesityl beigemischt gebliebenes Aceton, und dann der Mesitäther übergeht, während das fixere Mesitylen zurückbleibt. Das Chlormesityl zersetzt sich hierbei mit dem Kali in Mesitäther und in Chlorkalium.

Wasserhelle sehr dünne Flüssigkeit, bei 120° siedend, von gewürzhaftem Geruch nach Pfeffermünze, mit leuchtender, wenig rufsender Flamme verbrennend. Kane.

			Kane.
12 C	72	73,47	73,16
10 H	10	10,20	10,55
2 O	16	16,33	16,29
$C^{12}H^{10}O^2$	98	100,00	100,00

Nach Kane = C^6H^5O, wornach es mit dem Allyloxyd einerlei Formel hätte.

Essigbrenzöl oder Dumasin.

Kane. *Pogg.* 44, 494; auch *J. pr. Chem.* 13, 69. — R. Marchand. *J. pr. Chem.* 13, 69. — Heintz. *Pogg.* 68, 277.

Bildet sich beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine glühende Röhre und bei der trocknen Destillation derjenigen essigsauren Salze, welche Aceton liefern, besonders bei raschem starken Erhitzen derselben, wodurch das anfangs gebildete Aceton weiter zersetzt wird.

Das Oel lässt sich vom beigemischten Aceton durch theilweise Destillation nur unvollständig trennen. Fügt man zu einem solchen Gemisch Vitriolöl, hierauf Wasser und dann kohlensauren Kalk, so erheben sich Tropfen des Brenzöls, die man durch Destillation vom gebildeten pechartigen Harz befreit. Marchand. — Heintz schüttelt das durch trockne Destillation von 2 Th. Bleizucker und 1 Th. Kalk erhaltene brenzliche Oel wiederholt mit Wasser, um das Aceton zu entziehen, trocknet es lange über Chlorcalcium, kocht es nach dem Abgiefsen einige Minuten lang an der Luft, um den Rest des Acetons zu verflüchtigen, destillirt, bis der bei 130° anfangende Siedpunct auf 200° gestiegen ist, wobei ein schwärzlicher Theer bleibt, und zieht von dem Destillat den flüchtigeren Theil ab, der das reine Brenzöl darstellt.

Wasserhelles dünnes Oel; siedet bei 120° Kane, bei 120 bis 130° Heintz; Dampfdichte 5,204 Kane; riecht gewürzhaft, Heintz.

Berechnung nach Kane.			Kane.			
10 C	60	78,94	78,82	C-Dampf	10	4,1600
8 H	8	10,53	10,46	H-Gas	8	0,5544
O	8	10,53	10,72	O-Gas	½	0,5546
$C^{10}H^8O$	76	100,00	100,00	Oeldampf	1	5,2690

Berechnung nach Heintz.			Heintz. a	b	c	d	e
12 C	72	73,47	73,49	74,64	75,51	77,62	79,66
10 H	10	10,20	10,30	10,40	10,34	9,40	8,77
8 O	16	16,33	16,21	14,96	14,15	12,98	11,57
$C^{12}H^{10}O^2$	98	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a ist die Analyse des reinen, schon bei 120 bis 130° siedenden Oeles; die bei fortgesetzter Destillation mit steigendem Siedpuncte erhaltenen Destillate b, c, d und e werden immer reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff. Heintz.

Da sich Kane oder Heintz nicht um 5 Procent Kohlenstoff geirrt haben kann, so ist zu vermuthen, dass Sie ein verschiedenes Product analysirt haben, und es scheinen daher verschiedene Brenzöle aus Essigsäure oder Aceton unterschieden werden zu müssen, wofür auch die Analysen der Oele b, c, d und e sprechen.

Das reine Oel a von HEINTZ ist nach Diesem mit dem Mesitäther von KANE identisch. Es brennt mit heller, rufsender Flamme; es wird bei der Behandlung mit Salpetersäure fest und in eine Säure umgewandelt, welche sich in Kalilauge mit dunkelrother Farbe löst, und daraus durch stärkere Säuren gefällt wird. HEINTZ.

Mesitaldehyd. $C^6H^4O^2 = C^{12}H^8O^4$.

KANE. *Pogg.* 44, 491; auch *J. pr. Chem.* 15, 150.

Wird zwar auch bei behutsamem Erhitzen von 2 Maafs Aceton mit 1 M. concentrirter Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser erhalten, jedoch immer mit salpetrigsaurem Pteleyloxyd gemischt. s. dieses. Um es rein zu erhalten, kocht man Mesitylen so lange mit erneuerten Mengen von Salpetersäure, bis diese keine Einwirkung mehr zu äufsern scheint, worauf man mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet.

Gelbe schwere dickliche Flüssigkeit von süfslich durchdringendem Geschmack.

			KANE.
6 C	36	64,29	64,83
4 H	4	7,14	7,11
2 O	16	28,57	28,06
$C^6H^4O^2$	56	100,00	100,00

Es löst sich wenig in Wasser, aber leicht, mit gelbbrauner Farbe, in alkalischen Flüssigkeiten. — Es absorbirt Ammoniakgas mit grofser Heftigkeit, eine braune harzähnliche Masse bildend. Dieses Mesitaldehyd-Ammoniak lässt sich durch Lösen in Wasser und vorsichtiges Abdampfen krystallisch erhalten. Seine wässrige Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen gelben Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird; doch ist die Reduction unvollkommen. Wird aber aus der Silberlösung durch wenig Kali Silberoxyd gefällt, so wird dieses bei Zusatz des Mesitaldehyds sogleich reducirt, theils zu einem schwarzen Pulver, theils zu einem metallischen etwas spiegelnden Ueberzuge. KANE.

Iodmesityl oder Hydriod-Mesitylen.

KANE. *Pogg.* 44, 478; auch *J. pr. Chem.* 15, 137.

1. Aceton, mit Iod und Phosphor in einer Retorte zusammengebracht und erwärmt, entwickelt viel Hydriodgas und liefert ein durch Iod dunkelgefärbtes, dem Iodvinafer ähnlich riechendes Destillat. Befreit man dieses durch Wasser vom Hydroiod, und durch Kalilauge vom freien Iod, bis zur Entfärbung, so färbt es sich sowohl für sich, als unter Wasser durch frei werdendes Iod, und setzt dieses, so wie später auch Kohle ab. Jedenfalls ist dieses Iodmesityl sehr unrein, hält wechselnde Mengen von Aceton, Mesitäther und oft auch von Mesitylen beigemischt, und gibt daher bei der Analyse sehr variirende Resultate. Bei der Destillation wird es theilweise zersetzt.

2. Bringt man in eine Röhre wenig Iod, dazu Aceton und ein Stück Phosphor, und schüttelt nach gelindem Erwärmen mit Wasser, so scheidet sich ein reineres Iodmesityl aus. Seine wahrscheinliche Zusammensetzung ist C^6H^5J. KANE.

Chlormesityl oder salzsaures Mesitylen. $C^6H^5Cl = C^{12}H^{10}Cl^2$.

KANE. *Pogg.* 44, 476; auch *J. pr. Chem.* 15, 135.

1. Man sättigt Aceton mittelst mehrtägigen Durchleitens mit salzsaurem Gas, welches reichlich verschluckt wird, und mischt die dunkelbraune sehr saure Flüssigkeit mit Wasser, welches unter Aufnahme der Salzsäure unreines Chlormesityl niederschlägt. Dasselbe wird noch mit Bleiglätte und Chlorcalcium digerirt, bleibt jedoch mit Mesitäther und Aceton verunreinigt. — Es

ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, viel schwerer als Wasser, im frisch bereiteten Zustande neutral, aber schon am folgenden Tage so sauer, dass es starke Nebel von Salzsäure aushaucht. Bei der Destillation liefert es unter Entwicklung von Salzsäure ein Destillat, welches wegen Beimischung von erzeugtem Mesitäther und Mesitylen leichter als Wasser ist. Mit wässrigem Schwefelkalium destillirt, gibt es eine gelbe Flüssigkeit, welche zwar viel unzersetztes Chlormesityl nebst etwas Mesitäther hält, aber sehr widrig riecht, und allmälig Schwefel absetzt, also wohl auch Schwefelmesityl hält. KANE.

2. Fügt man zu einem Gemisch von 1 Th. wasserfreiem Aceton und 2 Th. Fünffach-Chlorphosphor nach und nach unter Abkühlung in Wasser das 4fache Volum Wasser, und wäscht die niederfallende blassgelbe Flüssigkeit mit wenig Wasser, trocknet sie dann über Chlorcalcium, von dem sie blofs abzugiefsen, nicht abzudestilliren ist, weil sie dadurch zersetzt werden würde, so erhält man ein viel reineres Chlormesityl, welchem aber auch kleine Mengen von Mesitäther und Aceton beigemischt sein können. KANE.

Nach (2) bereitet.			KANE.
12 C	72	47,12	47,27
10 H	10	6,54	6,67
2 Cl	70,8	46,34	45,88
$C^{12}H^{10}Cl^2$	152,8	100,00	99,82

Nach KANE = C^6H^5Cl.

Das Chlormesityl liefert bei der Behandlung mit Kalihydrat kein Aceton. LÖWIG u. WEIDMANN.

Mesitchloral. $C^6H^4Cl^2O^2$.

LIEBIG (1832). *Ann. Pharm.* 1, 228. — KANE. *J. pr. Chem.* 15, 152.

Chloral mesitique. — Man leitet trocknes Chlorgas durch trocknes Aceton, unterstützt, wenn die Absorption abnimmt, dieselbe durch Erwärmen bis nahe zum Sieden, wobei sich viel salzsaures Gas entwickelt, und befreit das sich bildende Oel durch Wasser von der anhängenden Salzsäure. LIEBIG. — Durch Zusammenstellen mit Chlorcalcium und Abgiefsen wird das Oel entwässert. KANE.

Oel von 1,331 spec. Gew.; riecht anfangs schwach nach Chloroform und Oel des ölbildenden Gases, aber nach einigen Augenblicken so durchdringend, dass es fast die Besinnung nimmt, und reizt dabei zu heftigem Thränen. LIEBIG; wirkt auf Nase und Augen sehr stark und einige Tage lang anhaltend; erzeugt auf der Hand Röthe und Blasen, wie Canthariden, doch heilt die durch das Oel erzeugte Wunde weit schwieriger. KANE.

			LIEBIG.	KANE.
6 C	36	28,39	28,0	28,48
4 H	4	3,15	2,8	3,00
2 Cl	70,8	55,84	52,6	56,83
2 O	16	12,62	16,6	11,69
$C^6H^4Cl^2O^2$	126,8	100,00	100,0	100,00

Das Oel siedet ungefähr bei 71°, wird aber dabei unter Entwicklung von Salzsäure dunkel und undurchsichtig. KANE. Es wird durch Vitriolöl und Kali nur in der Hitze zersetzt. LIEBIG. — Mit so viel Kalilauge versetzt, dass nur ungefähr die Hälfte des Oels gelöst wird, zeigt sich der ungelöst bleibende Theil nicht merklich verändert; aber bei mehr Kali löst sich das Oel völlig zu einer tief rothbraunen Flüssigkeit, welche, neben Chlorkalium, ein eigenthümliches Kalisalz hält, dessen Säure, die *Pteleinsäure*, für sich wahrscheinlich $C^6H^4O^4$ ist, und welche lauter lösliche Salze bildet, von welchen die der Alkalien rothbraun sind, und schwere Metallsalze nicht reduciren. KANE.

Mesitylunterphosphorige Säure.

Bleibt bei der Destillation von Aceton mit Phosphor und Iod, wobei unreines Iodmesityl übergeht, im unreinen Zustande als eine dicke Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amianthähnlichen Masse gesteht. Diese löst

sich leicht in Wasser zu einer bittern und sehr sauern Flüssigkeit, und bildet mit kohlensaurem Baryt ein unlösliches und ein lösliches Salz. Dampft man hierauf das Filtrat fast bis zur Trockne ab, so dass es beim Erkalten krystallisch gesteht, und befreit diese Krystallmasse durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist vom Iodbaryum, so bleibt der mesitylunterphosphorigsaure Baryt in weifsen neutralen Krystallkörnern, welche beim Erhitzen mit Phosphorflamme und dicken Phosphorsäurenebeln verbrennen, mit Kohle gemengten phosphorsauren Baryt lassen, welche nach dem Befeuchten mit Salpetersäure beim Erhitzen mit Heftigkeit und unter Herausschleudern zersetzt werden, und welche sich, einmal gebildet, nur schwierig wieder völlig in Wasser lösen. KANE (*J. pr. Chem.* 15, 141).

			KANE.
BaO	76,6	44,02	43,80
P	31,4	18,04	
6 C	36	20,70	20,00
6 H	6	3,45	3,82
3 O	24	13,79	
$BaO,C^6H^6O^2,PO$	174,0	100,00	

Mesitylphosphorsäure.

1 Th. Aceton liefert mit 1 Th. verglaster Phosphorsäure unter Wärmeentwicklung ein dunkelbraunes Gemisch, welches beim Neutralisiren mit einem Alkali, neben viel phosphorsaurem, sehr wenig mesitylphosphorsaures Salz liefert.

Das Natronsalz erscheint in dünnen rhombischen Tafeln, welche an der Luft verwittern, beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen, und eine weiche Masse lassen, die bei steigender Hitze aufschwillt, sich schwärzt und endlich weifses phosphorsaures Natron lässt. KANE (*J. pr. Chem.* 15, 144).

			KANE.
NaO,PO^5	102,6	49,90	48,8
$C^6H^6O^2$	58	28,21	
5 Aq	45	21,89	29,0
$NaO,C^6H^6O^2,PO^5+5Aq$	205,6	100,00	

Mesityl-Schwefelsäure.

KANE. *Pogg.* 44, 479; auch *J. pr. Chem.* 15, 138.

Man mischt, ohne Abkühlung, 2 Maafs Aceton mit 1 M. Vitriolöl, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, sättigt die Säure durch kohlensauren Baryt oder Kalk, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab.

Das *Barytsalz* durch Schwefelsäure zersetzt, liefert eine Flüssigkeit, die stark nach Mesitäther riecht, Weinschwefelsäure hält, und sich bei weiterem Abdampfen unter Entwicklung schwefliger Säure schwärzt.

Das *Kalksalz* erscheint in kleinen Krystallen, welche beim Erhitzen 7,2 Proc. (1 At., oder wenn man im Salze 12 C annimmt, 2 At.) Wasser verlieren. Mit Salpetersäure befeuchtet und erhitzt, zersetzt es sich mit schwacher Verpuffung, entwickelt bei stärkerem Erhitzen keine Schwefelsäure und lässt völlig neutralen schwefelsauren Kalk. KANE.

Entwässert.			KANE.
CaO	28	23,93	23,70
SO^3	40	34,19	
6 C	36	30,77	30,29
5 H	5	4,27	4,40
O	8	6,84	
CaO,SO^3,C^6H^5O	117	100,00	

[Wohl richtiger = $2(CaO,SO^3)+C^{12}H^{10}O^2$. Immerhin zeigt das Salz, verschieden von den Salzen anderer gepaarten Schwefelsäuren, das Eigene, dass die unorganische Basis darin hinreichend ist, alle Schwefelsäure zu sättigen.]

Uebermesityl-Schwefelsäure.

KANE. *Pogg.* 44, 479; auch *J. pr. Chem.* 15, 138.

Man mischt 1 Th. Aceton mit 2 Th. Vitriolöl, ohne abzukühlen, so dass starke Erhitzung, Bräunung und Entwicklung schwefliger Säure eintritt, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, Kalk oder Bleioxyd und dampft das Filtrat ab.

Das *Barytsalz* erscheint in kleinen perlglänzenden Tafeln, bräunt sich beim Erhitzen und lässt 78,4 Proc. neutralen schwefelsauren Baryt. Es verhält sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure, wie der mesitylschwefelsaure Baryt.

Das *Kalksalz* krystallisirt in zerfliefslichen Körnern und kleinen Säulen, lässt sich ohne Schwärzung von seinem 1 At. Krystallwasser befreien, schwärzt und entzündet sich bei stärkerem Erhitzen, und lässt, ohne Schwefelsäure entweichen zu lassen, einen weifsen, schwach alkalischen Rückstand. Das mit Salpetersäure befeuchtete Salz zersetzt sich beim Erhitzen ganz ruhig. KANE.

Krystallisirt?			KANE.
2 CaO,SO^3	136	70,10	70,50
6 C	36	18,56	18,52
6 H	6	3,09	3,33
2 O	16	8,25	7,65
$2(CaO,SO^3)+C^6H^6O^2$	194	100,00	100,00

[Durch Verdoppelung dieser Formel erhält man $4(CaO,SO^3)+C^{12}H^{10}O^2+2HO$].

Acechlorplatin.

ZEISE (1840). *Pogg.* 51, 6, 155 u. 312; auch *Ann. Pharm.* 33, 29; auch *J. pr. Pharm.* 20, 193.

Darstellung. Man mengt trocknes Zweifach-Chlorplatin mit nur so wenig Aceton, dass ein Brei entsteht, überlässt diesen in einer verschlossenen Flasche 40 Stunden sich selbst, trennt die schwarzbraun und krystallisch krümlich gewordene Masse auf dem Filter von dem noch flüssigen Theile, und wäscht sie wiederholt mit kleinen Mengen von Aceton, wobei sich ein schwarzbrauner Körper löst und der Rückstand gelb wird. — Das Filtrat setzt im Verschlossenen innerhalb 24 Stunden noch Acechlorplatin ab, ebenfalls mit Aceton zu waschen. Um aus der Mutterlauge (nebst Waschflüssigkeit) den Rest des Acechlorplatins zu erhalten, destillirt man von ihr das meiste Aceton ab, giefst den dicken Syrup in eine Schale, spühlt mit wenig Aceton das in der Retorte Gebliebene nach, lässt Alles in einem langsam erzeugten Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat verdunsten, und wäscht die zurückbleibende spröde Harzmasse nach dem Pulvern mit Aceton, welches ziemlich reines Acechlorplatin lässt.

Alles nach dieser Weise erhaltene Acechlorplatin ist noch durch einen Körper verunreinigt, welcher im säurefreien Aceton nicht löslich ist. Man löst es daher in einem langhalsigen Kolben in warmem Aceton, und filtrirt die warme Lösung von diesem Körper in eine zu verschliefsende weithalsige Flasche ab, in der beim Erkalten reines Acechlorplatin anschiefst. Die Mutterlauge lässt sich zur wiederholten Lösung neuer Mengen unreinen Acechlorplatins benutzen, worauf man jedesmal filtrirt und erkalten lässt. Da jedoch das Acechlorplatin in heifsem Aceton nicht viel löslicher ist, als in kaltem, so kann man auch gleich die heifs filtrirte Lösung fast bis zur Trockne destilliren und den Rückstand durch Waschen mit Aceton vom braunfärbenden Körper befreien. — So erhält man von 100 Th. Zweifach-Chlorplatin gegen 20 Th. Acechlorplatin.

Eigenschaften. Kleine gelbe Krystalle, geruchlos, von schrumpfendem Metallgeschmack. Die an der Luft getrockneten Krystalle verlieren nichts bei 180°.

Krystallisirt, im Vac. über Vitriolöl getr.			Zeise
6 C	36	19,63	19,43
5 H	5	2,73	2,90
Pt	99	53,98	53,59
Cl	35,4	19,30	19,10
O	8	4,36	4,98
C^6H^5Cl,PtO	183,4	100,00	100,00

$= C^6H^5O,PtCl = C^6H^4,HO,PtCl$. Zeise.

Zersetzungen. 1. Das Acechlorplatin hält im Oelbade 195° ohne Zersetzung aus; bei 200 bis 203° entwickelt es unter Schwärzung einen säuerlich stechenden Geruch; bei 215° fängt es an, Gas zu entwickeln, welches bei 240° sehr reichlich erscheint, und ein Gemenge von salzsaurem und brennbarem Gase mit einer Spur Kohlensäure ist; bis zu 300° geht mit dem Gase ein Dampf über, der sich zu einer braunen Flüssigkeit verdichtet, und es bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher, bis zum Glühen erhitzt, noch etwas brennbares Gas, aber keine Flüssigkeit mehr entwickelt, und sich in 60,36 Proc. Zweifach-Kohlenstoffplatin (III, 727) verwandelt. Die hierbei destillirte braune Flüssigkeit riecht eigenthümlich sauer, raucht an der Luft durch Gehalt an viel Salzsäure, scheint Aceton zu enthalten, und liefert bei Zusatz von Wasser ein sich erhebendes Oel von harzartigem und ätherischen Geruch. Die Zersetzung erfolgt ohne alles Schmelzen und Aufblähen. Auch beim Glühen mit Kalihydrat bleibt im Rückstande PtC^2.

2. Unter Wasser bräunt sich sowohl die gebildete anfangs gelbe Lösung, als der ungelöst bleibende Theil des Acechlorplatins in einigen Stunden, beim Erhitzen sogleich. Bei fortgesetztem Kochen unter Erneuerung des Wassers verwandelt sich unter Entfärbung der Flüssigkeit der Satz in 58,38 Proc. eines schwarzen Pulvers von Aceplatinoxydul. [Nimmt man an, dass das Aceplatinoxydul $= C^2PtO$ ist, und dass neben diesem Chlorvinafer entsteht, so ist die Gleichung: $C^6H^5PtClO = C^2PtO + C^4H^5Cl$, und hiernach müssen 183,4 Th. Acechlorplatin 109 Th. Aceplatinoxydul liefern = 100 : 59,4, was mit Zeise's Versuch genügend übereinstimmt. Dieses Zerfallen einer Acetonverbindung in eine Verbindung der Vinereihe und in eine der Formereihe würde für Chancel's Ansicht sprechen.]

3. Durch Kali, Natron, Baryt und Kalk wird das Acechlorplatin beim Erhitzen auf nassem und trocknem Wege zersetzt. Es löst sich schwer in kalter Kalilauge mit brauner Farbe, was eine anfangende Zersetzung anzeigt. Mit einer Lösung des Kalihydrats in 99procentigem Weingeist gemengt, bildet es einen braunen Teig, welcher beim Erhitzen in einer Retorte schwarz wird, und, wenn $^1/_4$ des Weingeistes übergegangen ist, sich in ein schwarzes Pulver mit darüberstehender braungelber Flüssigkeit verwandelt zeigt. — Fährt man mit der Destillation fort, unter Ersetzung des Weingeists, so erhält man zuletzt ein nach Chlorvinafer riechendes Destillat, und das schwarze Pulver, über dem eine fast entfärbte Flüssigkeit steht, verhält sich wie Aceplatinoxydul, welches jedoch durch einige Eigenthümlichkeiten ausgezeichnet ist.

4. Mit wenig wässrigem Ammoniak angerührt, löst sich das Acechlorplatin theilweise zu einer erst gelben, dann rothbraunen alkalischen, nach Aceton riechenden Flüssigkeit. Diese, mit dem ungelösten röthlichen Pulver in der Retorte gekocht (wobei sich im Retortenhals ätherartige Streifen zeigen), löst es völlig zu einer braungelben Flüssigkeit, welche jedoch bei fortgesetztem Kochen unter einiger Verdunklung etwas schwärzliches Pulver absetzt. Hiervon abfiltrirt und im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, trocknet sie zu einer dunkelbraunen spröden, nur theilweise und sparsam in Weingeist löslichen Masse ein. — Leitet man trocknes Ammoniakgas durch die Lösung des Acechlorplatins in Aceton, so scheidet sich bald ein hellgelbes Pulver, wohl von Acechlorplatin-Ammoniak aus, welches sich bei längerem Durchleiten des Ammoniakgases durch Bildung eines Oeles, welches die lösende Kraft des Acetons auf das Acechlorplatin-Ammoniak vermehrt, wieder zu einer klaren, braungelben Flüssigkeit löst. (Dieselbe gibt mit einer frischen Lösung von

Acechlorplatin in Aceton wieder den vorigen Niederschlag.) Bei der Destillation dieser klaren braunen Flüssigkeit geht zuerst Aceton mit Ammoniak über, hierauf ein farbloses Destillat, welches mit Wasser milchig wird, dann, beim Erhitzen im Chlorcalciumbade, eine gelbliche Flüssigkeit, aus der sich bei Wasserzusatz ein Oel erhebt, und zuletzt, bei noch stärkerer Hitze, eine braungelbe dicke Flüssigkeit, aus welcher Wasser noch viel Oel abscheidet. Der honiggelbe dickflüssige Rückstand in der Retorte setzt beim Erkalten rothbraune Körner von *Acechlorplatin-Ammoniak* ab, welches nach dem Ausziehen der rothbraunen syrupartigen Mutterlauge mittelst Aethers oder Acetons zurückbleibt. Die so erhaltene Waschflüssigkeit liefert, nachdem der Aether oder das Aceton gröfstentheils überdestillirt ist, bei Wasserzusatz noch viel von obigem Oel, welches jedoch bei Gegenwart von Aceton ziemlich reichlich in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Dieses Oel ist schwer verdampfbar, reagirt alkalisch, lässt sich schwierig entflammen und brennt mit rufsender Flamme. — Beim Auflösen von Acechlorplatin in mit Ammoniakgas gesättigtem 98procentigem Weingeist entsteht bald blofs eine Lösung von Acechlorplatin-Ammoniak, welches durch Aether fällbar ist; bald (wahrscheinlich bei Anwendung von mehr ammoniakalischem Weingeist) bildet sich neben dem sich lösenden Acechlorplatin-Ammoniak ein ungelöst bleibender dunkelrother Körper; aber ein Oel wird bei Anwendung von Weingeist nicht gebildet. Der dunkelrothe Körper ist luftbeständig, zersetzt sich erst bei starker Hitze unter Sublimation von viel Salmiak, Destillation von wenig farbloser, nach Aceton riechender Flüssigkeit und Rücklassung eines schwarzen Körpers, der an der Luft zu Platin verbrennt. An der Luft lässt sich der dunkelrothe Körper leicht entzünden, und brennt mit stark leuchtender, ins Grüne spielender Flamme. Er schwärzt sich beim Kochen mit Wasser, ohne sich darin zu lösen. Er löst sich kaum in kalter, völlig und mit gelber Farbe in kochender Salzsäure. Er löst sich nicht in Aether, wenig in kochendem Weingeist, etwas reichlicher, mit gelber Farbe, in Aceton.

5. Die gelbe Lösung des Acechlorplatins in Aceton, in Berührung mit Phosphor, überzieht diesen sogleich schwarz, und färbt sich erst dunkelbraun, hierauf in $1/2$ Stunde schwarzbraun, und entfärbt sich dann unter Absatz eines rothbraunen Schlammes.

6. Das in Aceton gelöste Acechlorplatin gibt mit einem Gemisch von wässrigem salpetersauren Silberoxyd und Aceton sogleich einen gelben Niederschlag, der nach einigen Minuten schwarzbraun wird, wobei die Flüssigkeit auch bei langem Stehen trübe bleibt.

7. Die Lösung in Aceton überzieht metallisches Kupfer in 6 Stunden mit einer schwarzen Schicht; bei Zusatz von wenig Salzsäure sogleich und unter Gasentwicklung. Mit Quecksilber bildet sie zuerst ein Amalgam, aber nach längerem Stehen setzt sie ein schwarzes Pulver ab, wobei das Quecksilber wieder dünnflüssiger wird.

Verbindungen. Das Acechlorplatin löst sich sparsam in *Wasser,* mit gelber Farbe, welche durch allmälige Zersetzung ins Braune übergeht.

Es löst sich in selbst concentrirter *Salzsäure* erst in der Hitze und zwar ohne alle Veränderung.

Acechlorplatin-Ammoniak. 1. Man leitet trocknes Ammoniakgas über feingepulvertes trocknes Acechlorplatin, welches dabei seine Farbe nicht verändert. Die Verbindung gibt bei der trocknen Destillation viel Salmiak. Sie löst sich gröfstentheils in Wasser und Weingeist und nur wenig in Aceton; ihre wässrige Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen.

2. Beim Leiten von Ammoniakgas durch in Aceton gelöstes Acechlorplatin entsteht dieselbe Verbindung, die sich anfangs ausscheidet, hierauf durch Vermittlung des sich bildenden Oels wieder im Aceton löst, aber beim Abdampfen, zuletzt im Chlorcalciumbade, wieder körnig anschiefst, und nach völligem Erkalten von der braunen dicken Mutterlauge durch Aether oder Aceton befreit wird (oben). Der Rückstand ist gelb, wird an der Luft an den Kanten braun und feucht, wohl mehr durch Oxydation, als durch Aufnahme von Wasser. Er zersetzt sich erst in starker Hitze, und verbrennt, an der Luft stark erhitzt, mit Flamme. Er löst sich sehr leicht in Wasser zu einer braungelben stark alkalisch reagirenden, aber nicht nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit,

welche sich ohne Zersetzung zur Trockne abdampfen lässt, und welche beim Erwärmen mit wenig Kali einen geringen gelblichen, bei weiterem Kalizusatz unter sehr starker Ammoniakentwicklung wieder löslichen, Niederschlag gibt. — Er löst sich reichlich in Weingeist, daraus durch Aether fällbar. Die Lösung reagirt sehr alkalisch, und gibt mit weingeistigem Zweifach-Chlorplatin einen starken grüngelben Niederschlag, der reich an Kohlenstoff ist, worauf Aether mit dem Filtrate einen geringen hellgelben Niederschlag erzeugt, welcher nach dem Trocknen auf dem Filter sich an der Luft schnell in einen braunen Theer umwandelt. Er löst sich wenig in Aceton, beim Sieden reichlicher; der ungelöst bleibende Theil ist vom gelösten nicht verschieden.

3. Man löst Acechlorplatin in ammoniakalischem Weingeist (IV, 802) in dem Verhältnisse, dass die rothbraune Flüssigkeit noch etwas alkalisch bleibt, filtrirt sie von der sehr kleinen Menge ungelöst gebliebener Substanz ab, fällt aus dem Filtrat durch Schütteln mit viel Aether das Acechlorplatin-Ammoniak in grofsen gelben Flocken, sammelt diese auf dem Filter (das Filtrat ist bei genug Aether farblos und hält fast nichts mehr gelöst) und trocknet sie im Vacuum. So erhält man das Acechlorplatin-Ammoniak als eine hellgelbe, nur an den Kanten braungelbe und klebrige Substanz, die sich sehr leicht in Wasser. aber nur theilweise, und viel schwieriger, als das nach (2) bereitete, in Weingeist löst.

Das Acechlorplatin löst sich wenig in *Aether*, leichter in *Weingeist*, besonders in heifsem, aus dem es beim Erkalten krystallirt, und noch besser, im Verhältnisse von 1 : 30, in Aceton, welche Lösung erst beim Zusatz von Wasser saure Reaction erhält. Zeise.

Platinharz.

Zeise. *Ann. Pharm.* 33, 34 u. 66; auch *J. pr. Chem.* 20, 197 u. 223.

Man destillirt die Lösung von 1 Th. Zweifach-Chlorplatin in 10 Th. Aceton, nachdem sie sich dunkel gefärbt hat, behandelt den zurückbleibenden Syrup mit Wasser, und wäscht den sich hierbei abscheidenden schwarzbraunen Theer so lange mit Wasser, als es sich färbt. So bleibt das *rohe Platinharz*, welches im Vacuum über Kalk oder über Vitriolöl und Kalihydrat getrocknet wird.

Das rohe Platinharz ist schwarzbraun, fettglänzend, bei Mittelwärme spröde, bei gelindem Erwärmen weich, zähe und fadenziehend.

Es entwickelt bei der trocknen Destillation von 200° an Gas, bläht sich bei 230° auf das 40fache auf, sinkt bei 270° wieder zusammen, und liefert dabei viel Gas und ein erst gelbliches, dann bräunliches, etwas dickes, stark nach Salzsäure riechendes Destillat, dem von der Destillation des Acechlorplatins erhaltenen ähnlich. Von 300° bis zum anhaltenden Glühen liefert es noch viel Gas und Destillat. Der fettglänzende spröde kohlige Rückstand entwickelt beim Weifsglühen in einer Porcellanretorte noch viel, mit stark leuchtender Flamme verbrennendes salzsäurefreies Gas. Er beträgt jetzt noch 42,85 Proc. des trocknen rohen Platinharzes, und lässt beim Verbrennen an der Luft 45,62 Proc. seines Gewichts an Platin, wonach er auf 1 At. Platin 19 bis 20 At. Kohlenstoff enthält. Hiernach hält das rohe Platinharz 19,55 Proc. Platin. — Wird das Platinharz vor der trocknen Destillation mit Kalkhydrat gemengt, so liefert es zwischen 200 und 300°, ohne merklich Gas zu entwickeln, ein blassgelbes trübes und dickliches Destillat von harzartigem und ätherischen Geruch, und von 300° bis zum Glühen ein ähnliches, nur dass es immer brauner und dicker, und zuletzt beim Erkalten erstarrend, und immer schwieriger und mit immer stärker rufsender Flamme verbrennlich wird. — Die trockne Destillation des Platinharzes mit gepulvertem gebrannten Kalk erfolgt ohne alles Aufblähen.

Das rohe Platinharz ist ein Gemenge von verschiedenen Zersetzungsproducten. Zieht man es, so lange jede der folgenden Flüssigkeiten sich noch färbt, in der Kälte zuerst mit 80procentigem, dann mit 93procentigem, dann mit absolutem Weingeist aus, dann mit Aether, und endlich erst mit kaltem, dann mit kochendem Aceton, so bleibt ein schwarzer Rückstand, und man erhält verschiedenartige Lösungen, welche alle bis zur Undurchsichtigkeit dun-

kelbraun gefärbt sind, und mehr oder weniger Acechlorplatin halten. Die weingeistigen Auszüge sind durch Wasser theilweise fällbar, und zwar mit graugelber Farbe; der ätherische durch Weingeist und zwar mit grauschwarzer, dunkelbrauner und schwarzer Farbe; und der mit Aceton erhaltene durch Aether. Beim Verdunsten lassen sie alle einen dunkeln amorphen Rückstand; der von den weingeistigen Lösungen bleibende löst sich leicht in Kalilauge, der von den Lösungen in Aether oder Aceton nicht oder wenig. Alle diese Rückstände geben bei der trocknen Destillation, wobei blofs der der weingeistigen Auszüge aufschwillt, ein zum Theil sehr brennbares Gas, ein chlorhaltiges, aus einer farblosen und einer gelben oder braunen Flüssigkeit gemischtes Destillat, und einen Rückstand von Kohlenplatin.

Leitet man durch eine stark dunkelbraune weingeistige Lösung des rohen Platinharzes trocknes Ammoniakgas, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, so fällt viel *gelbes Krystallpulver* nieder, dem Platinsalmiak ähnlich. Dieses, mit erst schwächerem Weingeist gewaschen, bis ihm die beigemengten Salmiakkryställchen entzogen sind und das Ablaufende Silberlösnng nicht mehr trübt, dann noch mit 98procentigem, stellt ein gelbes Krystallpulver dar. Es gibt bei der trocknen Destillation erst in starker Hitze ein Sublimat von Salmiak, ein farbloses Destillat und einen kohligen Rückstand, bei dessen Verbrennen Platin bleibt. Es löst sich etwas mit gelber Farbe in Weingeist, und wird beim Kochen oder Abdampfen der Lösung nicht zersetzt. Die Lösung fällt nicht Zweifach-Chlorplatin und salpetersaures Silberoxyd; aber mit letzterem erhitzt, trübt sie sich durch einen rothbraunen Niederschlag, welcher bei Zusatz von Salpetersäure unter Entfärbung in Chlorsilber übergeht. Auch beim kalten Mischen der weingeistigen Lösung mit Salpetersäure, dann mit Silberlösung, oder umgekehrt, fällt sie allmälig Chlorsilber, schneller beim Erhitzen. Das gelbe Krystallpulver löst sich sehr wenig in Aceton, reichlicher bei Gegenwart von Salmiak.

Destillirt man von der vom gelben Krystallpulver abfiltrirten weingeistigen Flüssigkeit $^2/_3$ ab, so setzt der Rückstand, auf einem Filter zu sammelnde, *braune Krystalle* ab, welche sich in Weingeist viel leichter lösen, als das gelbe Krystallpulver. — Wäscht man sie so lange mit Weingeist, bis das Meiste gelöst ist, so fällt der Rest, in frischem Weingeist gelöst, stark die Silberlösung, ohne beim Erhitzen eine rothbraune Färbung zu bewirken.

Die von diesen braunen Krystallen abgelaufene dunkelbraune Mutterlauge, im Chlorcalciumbade bis zur Trockne destillirt, lässt bei der Behandlung mit Aether einen ungelöst bleibenden *schwarzen krystallischen Körper*. Dieser gibt mit kochendem 98procentigen Weingeist eine gelbbraune Flüssigkeit, die beim Abdampfen einen braunen Rückstand lässt, der sich in Wasser bis auf einen schwärzlichen Rückstand mit braungelber Farbe löst. Die gelbbraune weingeistige Lösung wird durch kaltes Wasser nicht gefällt, aber beim Kochen damit bis zum Verdampfen des Weingeists gibt sie eine braun getrübte Flüssigkeit; diese liefert ein bräunliches Filtrat, welches Silberlösung fällt, jedoch nicht rothbraun, und welches sowohl mit Salzsäure, als mit Kali unter Entfärbung rothbraune Flocken absetzt, besonders viele beim Kochen, wobei sich, wenn Kali angewendet wurde, eine Spur Ammoniak entwickelt.

Die vom schwarzen krystallischen Körper abfiltrirte dunkelbraune ätherische Flüssigkeit lässt beim Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl zuerst einen rothbraunen durchsichtigen Syrup, dann einen rothbraunen festen Rückstand. Die Lösung desselben in Weingeist, mit Ammoniakgas neutralisirt oder übersättigt, setzt noch etwas gelbes Krystallpulver ab, von dem noch zurückbleibt, wenn man die Flüssigkeit im Vacuum zur Trockne abdampft, und mit Aether auszieht, und diese rothbraune ätherische Lösung lässt dann beim Verdunsten das *indifferente Platinharz*. Dieses löst sich völlig mit rothbrauner Farbe in Aether und Weingeist, und lässt sich aus letzterem durch Wasser in grofsen braunen Flocken niederschlagen. Es ist völlig neutral. Es gibt bei der trocknen Destillation einen sauren erstickenden Dampf, ein gelbes harzartiges Sublimat (keinen Salmiak) und einen kohligen Rückstand. Es verbrennt in der Weingeistflamme mit leuchtender, stark rufsender Flamme und lässt wenig Platin. Seine weingeistige Lösung verdunkelt sich etwas durch Zusatz

von Salzsäure, und sie gibt mit salpetersaurem Silberoxyd bei längerem Stehen einen starken graugelben Niederschlag.

Auch der mit Aceton bereitete Auszug des rohen Platinharzes gibt mit Ammoniakgas einen gelben krystallischen Niederschlag. Zeise.

Aceplatinoxydul.

Zeise. *Ann. Pharm.* 33, 54; auch *J. pr. Chem.* 20, 213.

Fällt beim Kochen des Acechlorplatins mit Wasser als schwarzes Pulver nieder; fällt auch reichlich nieder beim Kochen der dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Acechlorplatin abgesetzt hat (IV, 789).

Kohlenschwarzes Pulver, 92,01 Proc. Platin haltend. — [Bei der Formel C^2PtO berechnen sich 90,82 Proc. Platin.]

Es entzündet sich bei einigem Erhitzen mit lebhaftem Knistern und ziemlich starkem Knall; oft schon, wenn man zu dem im Vacuum getrockneten Pulver schnell die Luft eintreten lässt, da diese unter Wärmeentwicklung absorbirt wird. Eine dünne Schicht des Pulvers, auf ein mit Weingeist befeuchtetes Papier getragen, entzündet sich auf dieselbe Weise, meistens unter Entflammung des Weingeists. Mit Aether und Aceton gelingt dieser Versuch nicht. — Salpetersäure wirkt nicht bedeutend ein, aber Salpetersalzsäure löst bei längerer Digestion einen Theil mit gelblicher Farbe, und lässt den andern mit derselben Farbe ungelöst. — Concentrirte Salzsäure löst bei der Digestion mit dem Pulver nur einen kleinen Theil, mit rothbrauner Farbe. — Aceton löst in 24 Stunden ein wenig auf, unter bräunlicher Färbung.

Das mittelst weingeistigen Kalis erhaltene Aceplatinoxydul ist ebenfalls ein kohlenschwarzes Pulver, welches keine metallische Theile beigemengt enthält, und sich gegen Weingeist wie oben verhält. Allein es löst sich leicht und völlig in Salpetersalzsäure, und wird von Salzsäure nur unbedeutend angegriffen. Zeise.

Acetal. $C^{12}H^{14}O^4$.

Liebig. *Ann. Pharm.* 5, 25; auch *Pogg.* 27, 605. — *Ann. Pharm.* 14, 156.
Stas. *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 146; auch *J. pr. Chem.* 40, 340.

Schwerer Sauerstoffäther, Acetal. — Wegen des Geschichtlichen s. *Aldehyd* (IV, 611).

Bildung. 1. Bei der unvollkommenen Verbrennung des Weingeists an Platinmohr. Döbereiner. — 2. Bei der Zersetzung des Weingeists durch Chlor; so lange hierbei noch keine substituirte Verbindungen entstehen, ist das Acetal das Hauptproduct. Stas. $3C^4H^6O^2 + 2Cl = C^{12}H^{14}O^4 + 2HCl + 2HO$ — [Diese Acetalbildung aus wasserhaltigem Weingeist scheint der Aldehydbildung (IV, 562) vorauszugehen: $C^{12}H^{14}O^4 + 2HO + 4Cl = 3C^4H^4O^2 + 4HCl$.]

Darstellung. 1. Man bringt über in einer flachen Schale befindlichem 60- bis 80-procentigen Weingeist auf einem Gestelle Uhrgläser mit feuchtem Platinmohr an, stülpt eine Glocke darüber, die einigen Luftzutritt gestattet, neutralisirt die nach 2 bis 3 Wochen sauer gewordene, aus Wasser, Weingeist, Essigsäure, Essigvinester, Aldehyd und Acetal bestehende Flüssigkeit mit Kreide, destillirt, und sättigt das Destillat mit Chlorcalcium, über dessen Lösung sich ein dünnes Gemisch von Essigvinester, Aldehyd und Acetal erhebt. Destillirt man dieses bei gewechselter Vorlage, so geht zuerst Aldehyd und Essigvinester, dann bei 94 bis 95° vorzüglich Acetal über, welches durch wiederholte Rectification und Auffangen des bei 94 bis 95° Uebergehenden in einer besondern Vorlage gereinigt wird. Es

lässt sich vom Rest des Aldehyds mittelst Durchleitens von Ammoniakgas und Waschens mit Wasser befreien; aber nicht so leicht völlig vom Essigvinester. Digerirt man das Rectificat wiederholt mit Chlorcalcium, so zeigt sich, nachdem alles Wasser und Weingeist entzogen ist, ein weifser pulveriger Niederschlag, wahrscheinlich die (IV, 781 bis 782 beschriebene) Verbindung von Chlorcalcium und Essigvinester. LIEBIG. — Wenn man das nach dem Neutralisiren mit Kreide erhaltene Destillat wiederholt mit Chlorcalcium behandelt, bis dieses nicht mehr feucht wird, und hierauf destillirt, und das bei 94° Uebergehende besonders auffängt, so zeigt dieses einen von 88 bis auf 110° steigenden Siedpunct, wegen Beimischung von viel Essigvinester, daher das bei 88° Uebergehende beim Schütteln mit concentrirtem Kali durch Bildung von essigsaurem Kali und Weingeist in einigen Stunden auf weniger als die Hälfte abnimmt. STAS.

2. Man befeuchtet, mit Salzsäure gewaschene und geglühte Bimssteinstücke mit fast wasserfreiem Weingeist, bringt sie auf den Boden einer kurz- und weit-halsigen Glaskugel von 40 bis 50 Liter Inhalt, setzt auf die Bimssteine so viele, mit einer dünnen Schicht von Platinmohr bedeckte, Schalen, als die Glaskugel aufnimmt, und stellt diese, mit einer gut schliefsenden Glasplatte bedeckt, bei wenigstens 20° so lange hin, bis aller Weingeist gesäuert ist. Hierauf giefst man auf den Boden der Kugel 1 bis 2 Liter 60procentigen Weingeist, über dem die Bimssteinstücke hervorzuragen haben, deckt die Kugel zu, stellt sie 2 bis 3 Wochen lang über 20° hin, unter öfterem Erneuern der Luft, zieht dann die unter dem Bimsstein befindliche dickliche Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch eben so viel frischen 60procentigen Weingeist, und bereitet sich so einige Liter saure dickliche Flüssigkeit. Diese wird entweder mit kohlensaurem Kali neutralisirt, dann mit Chlorcalcium gesättigt, oder mit kohlensaurem Kali neutralisirt und mit trocknem essigsauren Kali gesättigt, oder blofs mit essigsaurem Kali gesättigt, und hierauf der Destillation unterworfen, bis in die gut erkältete Vorlage $^1/_4$ übergegangen ist. Bei der Sättigung dieses Destillats mit Chlorcalcium scheidet sich ein, mit dem Stechheber abzunehmendes, erstickend riechendes Gemisch von Aldehyd, Acetal, Essigvinester und Weingeist ab. Durch Zufügen von Wasser zur übrigen Chlorcalciumlösung, so lange sich noch etwas von diesem Gemisch ausscheidet, erhält man noch mehr, und die verdünnte Chlorcalciumlösung liefert dann bei der Destillation noch ein wenig. Man fügt zu dem geistigen Gemisch so lange Chlorcalcium, als dieses noch flüssig wird, decanthirt es von der Chlorcalciumlösung, und destillirt, ohne zu kochen, bis das Destillat nicht mehr ammoniakalisches essigsaures Silberoxyd reducirt, also der Rückstand frei von Aldehyd ist, stellt diesen mit sehr überschüssigem concentrirten Kali 2 bis 3 Tage unter öfterem Schütteln zusammen, um allen Essigvinester zu zerstören, wäscht die decanthirte Flüssigkeit zur Entfernung des Weingeists 1 bis 2 mal mit einem gleichen Maafs Wasser, digerirt sie mit Chlorcalcium und destillirt mit Platindrath oder metallischem Quecksilber aus kleinen Retorten. STAS.

3. Man leitet durch, auf 10 bis 15° abgekühlten, 80procentigen Weingeist Chlorgas, bis sich durch Chlor substituirte Verbindungen erzeugen, was man daran erkennt, dass sich eine Probe

des Weingeists bei Wasserzusatz trübt, und destillirt dann von der sehr sauren Flüssigkeit $^1/_4$ ab, neutralisirt dieses mit Kreide, und destillirt wieder nur $^1/_4$ ab, stellt das Destillat mit Chlorcalcium zusammen, über welches sich ein Gemisch von Weingeist, Essigvinester, Aldehyd und Acetal erhebt, befreit dieses durch Chlorcalcium möglichst vom Weingeist und Essigvinester, und reinigt es dann auf dieselbe Weise, wie bei 2. STAS.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, so dünn wie Aether, LIEBIG; viel weniger dünn, STAS. Spec. Gew. 0,823 bei 20°, LIEBIG; 0,821 bei 22,4°, STAS. Siedpunct 95,2° bei 27″ 9‴, LIEBIG; 104 bis 106° bei 0,768 Met. STAS. Dampfdichte 4,141. STAS. Riecht der schweren Salznaphtha ähnlich, LIEBIG; riecht eigenthümlich angenehm, schmeckt frisch mit einem Nachgeschmack nach Haselnuss, STAS.

			LIEBIG	STAS		Maafs	Dichte
12 C	72	61,02	59,59	60,70	C-Dampf	12	4,9920
14 H	14	11,86	11,66	11,94	H-Gas	14	0,9702
4 O	32	27,12	28,75	27,36	O-Gas	2	2,2186
$C^{12}H^{14}O^4$	118	100,00	100,00	100,00	Acetal-Dampf	2	8,1808
						1	4,0904

LIEBIG nimmt nach der Analyse Seines Acetals (das wohl noch nicht ganz vom Essigvinester befreit war) die Formel $C^8H^9O^3$ an. — Das Acetal ist in der Vinereihe, was das Methylal $C^6H^8O^4$ (IV, 262) in der Formereihe. — Man könnte es betrachten als eine gepaarte Verbindung von 2 At. Aether mit 1 At. Aldehyd $= 2C^4H^5O + C^4H^4O^2 = C^{12}H^{14}O^4$, aber das Verhalten gegen Alkalien und Silberlösung macht die Gegenwart von Aldehyd unwahrscheinlich. STAS. [Oder es ist eine gepaarte Verbindung von 1 At. Essigvinester mit 4 At. Weingeist — 4 At. Wasser: $C^8H^8O^4 + 4C^4H^6O^2 = C^{24}H^{28}O^8 + 4HO$ (vgl. das IV, 262 bis 263 über Methylal Gesagte); aber auch gegen diese Vermuthung scheint das Verhalten der Alkalien zu sprechen.]

Zersetzungen. Das Acetal ist ohne Zweifel entflammbar. — Es hält sich für sich an feuchter und trockner Luft, aber in Berührung mit Platinmohr und Luft geht es schnell in Aldehyd, dann in concentrirte Essigsäure über. STAS. $C^{12}H^{14}O^4 + 4O = 3C^4H^4O^2 + 2HO$. Schon LIEBIG gibt die Umwandlung in Essigsäure an. — Chlor bildet unter Wasserstoffentziehung, nicht weiter untersuchte, Chlorproducte. STAS. — Verdünnte Salpetersäure bildet zuerst Aldehyd, dann Essigsäure. Chromsäure liefert blofs letztere. STAS. — Vitriolöl löst das Acetal, und zersetzt es dann unter Schwärzung. STAS. — Das Acetal für sich, oder in Weingeist gelöst, reducirt nicht die Silbersalze, LIEBIG, auch nicht das mit Ammoniak versetzte essigsaure Silberoxyd, STAS. — Es wird bei abgehaltener Luft durch concentrirte Kali- oder Natron-Lauge, durch Kali- oder Natron-Hydrat und durch Kalk-Kalihydrat selbst beim Erhitzen nicht zersetzt. STAS. — Sein Gemisch mit weingeistigem Kali färbt sich beim Erhitzen an der Luft, von oben nach unten, durch Bildung von Aldehydharz immer dunkler braun; aber bei abgehaltener Luft erhitzt, bleibt es unverändert, erhält jedoch einen widrigen Seifengeruch; giefst man es dann in ein weites lufthaltendes Gefäfs, so absorbirt es Sauerstoffgas. LIEBIG.

Verbindungen. Das Acetal löst sich in 6 bis 7 Th. *Wasser*, LIEBIG; es braucht bei 25° sein 18faches Volum Wasser zur Lösung, und mit der höheren Temperatur nimmt seine Löslichkeit ab, STAS.

Chlorcalcium und die meisten leicht in Wasser löslichen Salze scheiden aus dem Wasser das Acetal aus. LIEBIG, STAS.

Das Acetal mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen. LIEBIG. Es lässt sich aus seiner Verbindung mit Weingeist nicht durch Chlorcalcium scheiden, aufser wenn man noch Wasser zufügt. STAS.

Lignon.

L. GMELIN. *Handb.* Aufl. 3, 2, 344. — *Ann. Pharm.* 25, 47.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 5, 32; auch *Pogg.* 27, 613.
LÖWIG. *Pogg.* 42, 404. Die hier dem Holzgeist zugeschriebenen Verhältnisse beziehen sich nach (*J. pr. Chem.* 23, 6) auf das Lignon.
WEIDMANN u. SCHWEIZER. *Pogg.* 43, 593; 49, 135, 293 u. 323; 50, 265; auch *J. pr. Chem.* 20, 385. — Alles zusammengefasst: *J. pr. Chem.* 23, 14.

Xylit WEIDMANN u. SCHWEIZER, *Formosal* KANE. — Das Geschichtliche s. zum Theil bei Holzgeist (IV, 218). REICHENBACH (*Schw.* 69, 241) behauptete, dass das Lignon ein Gemisch aus Weingeist und seinem Mesit sei, welches letztere Er für Aceton hielt (IV, 817). LIEBIG (*Ann. Pharm.* 10, 315) wies die Unrichtigkeit dieser Ansicht nach, da ein Gemisch von Weingeist und Aceton ganz andere Verhältnisse zeigt, als Lignon. WEIDMANN u. SCHWEIZER untersuchten das Lignon am ausführlichsten, und lehrten viele Zersetzungsproducte desselben kennen.

Das Lignon entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes, und findet sich im rohen Holzessig in Gesellschaft anderer geistiger Flüssigkeiten; diese sind: Holzgeist, Aceton, Aldehyd, Mesit von REICHENBACH (Essigformester?) und Mesit von WEIDMANN u. SCHWEIZER. Meistens ist der Holzgeist nebst dem Essigformester vorwaltend, welcher bei der Destillation des rohen Holzgeists über Kalk in Holzgeist und essigsauren Kalk zerfällt (IV, 218). Im rohen Holzgeist von Wattwyl fand GM. viel Lignon, und in einem aus einer Holzessigfabrik bei Zürich fanden WEIDMANN u. SCHWEIZER (*Pogg.* 43, 593) das eine Mal fast reinen Holzgeist, das andere Mal gröfstentheils Lignon.

Darstellung. 1. Man befreit das bei der Destillation des rohen Holzessigs zuerst Uebergegangene vom aufschwimmenden brenzlichen Oel, rectificirt es wiederholt und unter Rücklassung der fixeren Theile über Kalk, sättigt das aus Holzgeist, Lignon, Mesit von W. u. SCHW. und wenig Brenzöl [und etwas Wasser] bestehende Destillat mit Chlorcalcium, destillirt diese Lösung, ohne noch frisches Chlorcalcium zuzufügen, wodurch neben dem Holzgeist auch Lignon zurückgehalten werden würde, im Wasserbade, befreit das aus Lignon, Mesit, Brenzöl und nur noch wenig Holzgeist bestehende Destillat durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium von diesem Rest des Holzgeists, wobei allerdings neben diesem auch etwas Lignon vom Chlorcalcium zurückgehalten wird, destillirt hierauf die Flüssigkeit für sich so lange, bis das Uebergehende sich, durch Gehalt an Brenzöl, mit Wasser trübt, mengt das Destillat mit viel feingeriebenem Chlorcalcium, mit welchem es eine aufgequollene Masse und eine Flüssigkeit bildet, welche verschiedene Unreinigkeiten im Lignon gelöst enthält, lässt nach einigen Tagen das Flüssige auf einem Trichter ablaufen, und destillirt den auf dem Trichter bleibenden Rückstand, welcher Chlorcalcium in Verbindung mit reinem Lignon hält, im Wasserbade, wobei dieses übergeht. WEIDMANN u. SCHWEIZER.

Reines Lignon muss mit Kalihydrat sogleich weifse glänzende Blättchen eines besondern Kalisalzes abscheiden; erfolgt dieses erst nach einiger Zeit, so ist Holzgeist beigemischt, welcher das Salz gelöst behält, so dass es sich erst bei weiterem Zusatz von Kalihydrat, wenn schon eine weitere Zersetzung des Lignons begonnen hat, ausscheidet. — Hält das Lignon auch nur kleine Mengen von Mesit, so wird es durch Kali sogleich gebräunt, schon während sich obiges Kalisalz ausscheidet. W. u. SCHW.

2. Man rectificirt den rohen Holzgeist, sättigt das Destillat mit Chlorcalcium, hebt das sich hierbei ausscheidende Brenzöl ab, destillirt die übrige Flüssigkeit im Wasserbade, fängt das zuerst Uebergehende für sich auf, weil erst später das reinere Lignon erscheint, welches man durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium, bis der Siedpunct stetig ist, vom Wasser befreit. LIEBIG.

3. Man rectificirt den vom Brenzöl mechanisch befreiten rohen Holzgeit wiederholt über Kalkmilch, hierauf wiederholt mit gleichviel Wasser, immer unter Beseitigung des sich beim Wasserzusatz ausscheidenden Oels, und so, dass die Destillation unterbrochen wird, sobald alles Geistige übergegangen ist, destillirt einige Mal über kleine Mengen von Chlorkalk, um das übrige Oel durch Verharzung fixer zu machen [was jedoch wegen der Wirkung, welche der Chlorkalk leicht auf das Lignon ausüben kann, misslich ist], und befreit endlich den Geist vom Wasser und Holzgeist durch mehrmaliges Abziehen auf dem Wasserbade, das erste Mal über wenig, dann über grofse Mengen von Chlorcalcium. Doch bleibt noch eine Spur Brenzöl beigemischt, durch den Geruch wahrzunehmen. GM.

Eigenschaften. Wasserhelle dünne Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,816 WEIDM. u. SCHWEIZER, 0,804 bei 18° LIEBIG, 0,797 LÖWIG, 0,836 bei 12,5° GM. Siedpunct bei 61,5° LÖWIG und W. u. SCH.W, 60° bei 28″ Druck LIEBIG, 61,25° bei 27″ 6‴ GM. Dampfdichte = 2,177 W. u. SCHW., = 1,824 KANE. Riecht angenehm ätherisch, W. u. SCHW., durchdringend ätherisch, LIEBIG, dem Essigvinester etwas ähnlich, GM. Schmeckt brennend, W. u. SCHW., beifsend gewürzhaft, LIEBIG, GM. Röthet nicht Lackmus.

Berechnungen:

At.		*a*	Maafs	Dichte	At.		*b*	Maafs	Dichte
C 8	48	53,33	8	8,3280	12	72	53,73	12	4,9920
H 10	10	11,11	10	0,6930	14	14	10,45	14	0,9702
O 4	32	35,56	2	2,2186	6	48	35,82	3	3,3279
	90	100,00		6,2396		134	100,00	4	9,2901
								1	2,3225

At.		*c*	Maafs	Dichte	At.		*d*	Maafs	Dichte
C 12	72	58,06	12	4,9920	10	60	58,82	10	4,1600
H 12	12	9,68	12	0,8316	10	10	9,81	10	0,6930
O 5	40	32,26	2½	2,7732	4	32	31,37	2	2,2186
	124	100,00	4	8,5968		102	100,00	4	7,0716
			1	2,1492				1	1,7679

Analysen.

	W. u. SCHW.	LIEBIG *a*	LIEBIG *b*	KANE	L. GMELIN *a*	L. GMELIN *b*	L. GMELIN *c*	L. GMELIN *d*
C	58,50	48,11	54,75	54,88	53,25	54,77	55,37	57,71
H	10,04	11,81	11,11	11,27	10,62	10,12	9,83	10,34
O	31,46	40,08	34,14	33,85	36,13	35,11	34,80	31,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das von LIEBIG analysirte Lignon *a* war durch 2malige, und *b* durch 4malige Rectification über Chlorcalcium vom Wasser und Holzgeist befreit. — KANE (*Ann. Pharm.* 19, 180) untersuchte einen Rest von LIEBIG's Lignon. — Das von GM untersuchte Lignon *a* war nach (3) erhalten, zeigte 0,836 spec. Gew. und 61,25 Siedpunct; *b* war durch mehrmalige Rectification von *a* über viel Chlorcalcium gereinigt, und *c* durch eine nochmalige; es zeigte 0,843 spec. Gew. und 59° Siedpunct. Das Lignon *d* war aus Pariser Holzgeist durch wiederholte Destillation über viel Chlorcalcium im Wasserbade erhalten, doch deutete sein Geruch und sein bei 58,75° liegender Siedpunct auf einen Gehalt an Aceton.

Sowohl die Analysen, als die Bestimmungen der Dampfdichte weichen zu sehr von einander ab, als dass sich für das Lignon mit Sicherheit eine Formel festsetzen lässt. Wenn ein Holzessig auch nur wenig Aceton hält, so ist anzunehmen, dass dieses bei den zur Darstellung des Lignon angewendeten Verfahrungsweisen diesem beigemischt bleibt. Sucht man dieses durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium im Wasserbade möglichst zu entwäs-

sern, so wird vom Lignon immer ein Theil zurückgehalten, während alles Aceton, welches gar nicht vom Chlorcalcium gebunden zu werden scheint, übergeht; damit muss das Lignon immer reicher an Aceton, und also auch an Kohlenstoff werden. Ist übrigens auch diese Erklärungsweise ohne Zweifel bei der Analyse des Lignons *d* von Gm. gültig, so ist sie doch bei der Analyse von Weidmanm u. Schweizer zweifelhaft, da Dieselben bei diesem keineswegs einen niedrigeren Siedpunct fanden, als Liebig u. A. bei einem Kohlenstoff-ärmeren Lignon, während etwa beigemischtes Aceton, welches schon bei 56° siedet, den Siedpunct hätte erniedrigen müssen. Sollte etwa noch eine andere, weniger flüchtige Verbindung im Spiele sein, welche sich übrigens dem Aceton ähnlich verhält?

Welches auch die wahre Formel des Lignons sein möge, so scheint es als eine, vielleicht höhere, gepaarte Verbindung betrachtet werden zu müssen, welche, wie auch Weidmann u. Schweizer annehmen, eine Verbindung der Forme-Reihe und eine Verbindung der Vine-Reihe enthält. Denn, um das Lignon als eine einfache Verbindung eines Kerns mit 8 und mehr At. Kohlenstoff zu betrachten, hierfür besitzt es einen zu niedrigen Siedpunct; aufserdem liefert es nach Weidmann u. Schweizer bei verschiedenen Zersetzungen einerseits Holzgeist, Ameisensäure, Schwefelformester und Methylschwefelsäure, und andererseits Aldehyd, Essigsäure und Essigformester.

Weidmann u. Schweizer erklären sich für die Formel $C^6H^6O^{2\frac{1}{2}}$, wonach das Lignon eine Esterart, nämlich unteracetyligsaures Methloxyd $= C^2H^3O, C^4H^3O^{1\frac{1}{2}}$ wäre. Aber eine *unteracetylige Säure* (oder *Xylitsäure*, wie sie auch von Weidmann u. Schweizer genannt wird), welche im hypothetisch trocknen Zustande $= C^4H^3O^{1\frac{1}{2}}$ und für sich $= C^4H^4O^{2\frac{1}{2}}$ wäre (Aldehyd$+\frac{1}{2}$O), ist unbekannt, und schon wegen des Atombruchs unmöglich. — Jedenfalls müsste man die Formel des Lignons zu $C^{12}H^{12}O^5$ verdoppeln, um das halbe Atom zu beseitigen, aber selbst dann bleibt die Formel noch unwahrscheinlich wegen der unpaaren Atomzahl. Eben so unwahrscheinlich sind die höchst complicirten Gleichungen, durch welche diese Chemiker gewisse Zersetzungen des Lignons zu erklären suchen, bei welchen sich Dieselben sowohl zur Annahme der acetyligen Säure oder Aldehydsäure ($C^4H^4O^3$, oder im hypothetisch trocknen Zustande $C^4H^3O^2$), als der oben gedachten unteracetyligen Säure gedrungen sehen.

Zersetzungen. 1. Das Lignon *brennt* mit oben rothgelber, unten blauer, nicht rufsender Flamme, welche stärker leuchtet, als die des Weingeists, aber schwächer, als die des Aethers. Gm.

2. Trocknes *Chlorgas* bildet beim Leiten durch Lignon unter ziemlich starker Einwirkung und Entwicklung von salzsaurem Gas 2 Schichten, von welchen die untere ölige sich auf Kosten der oberen immer mehr vergröfsert. Nachdem man zuletzt die Reaction durch gelindes Erwärmen verstärkt hat, wird das erzeugte Oel (Xylit-Chloral) mit verdünntem kohlensauren Kali und Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium, welches sich nicht darin löst, entwässert.

Dieses *Xylitchloral* hält 29,25 Proc. C, 3,51 H, 58,32 Cl und 8,92 O, ist also $C^{12}H^8Cl^4O^3$. [Etwa so: $C^{12}H^{12}O^5 + 6Cl = C^{12}H^8Cl^4O^3 + 2HO + 2HCl$?] Das Xylitchloral riecht sehr stechend, entwickelt bei der Destillation Salzsäure, und lässt verschiedene flüchtige Verbindungen übergehen, während eine Menge feste Masse bleibt. Mit Wasser destillirt, geht es anfangs unzersetzt über, verwandelt sich aber dann unter Salzsäureentwicklung in eine andere Verbindung. Weidmann u. Schweizer.

3. Das Lignon, in einer Proberöhre zu gleichen Maafsen über concentrirte *Salpetersäure* geschichtet, kommt schnell unter Wärmeentwicklung in heftiges Aufwallen und stofsweises Herausspritzen, durch die Entwicklung von bitterlich ätherisch riechendem Stickoxydgas hervorgebracht, und lässt eine durch Oeltropfen getrübte Flüssigkeit, welche sich bei Wusserzusatz vergröfsern. Die gelbe wässrige Flüssigkeit hält Oxalsäure und bräunt sich mit Ammoniak; das Oel ist gelb und dickflüssig, schmeckt erst gewürzhaft süfs, dann äufserst brennend scharf, so dass stundenlang ein Eindruck auf der Zunge bleibt, wie von Verbrennung. Gm.

4. Mit einem gleichen Maafs *Vitriolöl* langsam gemischt, bildet das Lignon einen hellbraunen Syrup. Gm. Beim raschen Mischen mit Vitriolöl bildet es unter starker Erhitzung ein dunkelbraunes dickes Gemisch. Aus diesem scheidet Wasser unter Aufnahme von Essigsäure und Methylschwefelsäure, ein schwarzbraunes Oel aus, welches aus Lignon, Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und aus braunem und gelbem Xylitharz besteht. Bei 2 Th. Lignon auf 1 Th. Vitriolöl scheidet sich bei Wasserzusatz nur wenig Oel aus, welches gröfstentheils aus Mesit und Xylitnaphtha besteht; — bei gleichen Theilen bilden sich die Producte in gleichmäfsigem Verhältnisse; — bei 1 Th. Lignon auf 3 Th. Vitriolöl entsteht vorzüglich Xylitöl und Xylitharz. Weidmann u. Schw. — Bei der Destillation mit gleichviel Vitriolöl entwickelt das Lignon von Anfang an, aber in zunehmender Menge, schweflige Säure. Zuerst sammeln sich in der Vorlage Lignon und Mesiten an, hierauf 2 Schichten, von welchen die untere aus wässriger Essigsäure, die obere aus Mesit und Methol besteht. Zuletzt geht auch etwas Schwefelformester über. — Destillirt man 1 Th. Lignon mit 4 Th. Vitriolöl, so geht unter starkem Aufblähen viel schweflige Säure, Essigsäure, Essigformester und Schwefelformester, wenig Mesiten und gar kein Methol über. — Bei 16 Th. Vitriolöl erfolgt die Destillation ruhig, und man erhält sehr viel Essigsäure, viel schweflige Säure und Schwefelformester, sehr wenig Essigformester und kein Methol. — Bei allen diesen Destillationen bleibt eine kohlige Masse. Weidmann u. Schweizer. — Bei der Destillation von 1 Th. Lignon mit 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Sauerkleesalz geht zuerst, unter fortwährender Entwicklung von schwefliger Säure, Lignon und Mesiten über, dann Oxalformester, Essigsäure und Methol, und zuletzt etwas Schwefelformester. Weidmann u. Schweizer.

5. Destillirt man 2 Th. Lignon mit 2 Th. *Braunstein*, 3 Th. *Vitriolöl* und 3 Th. Wasser, so geht zuerst Lignon mit viel Aldehyd über, dann, bis zum Ende der Destillation, Ameisensäure-haltendes Wasser. Weidmann u. Schweizer.

6. Fügt man bei abgehaltener Luft zu wasserfreiem Lignon nach und nach *Kalihydrat* in kleinen Stücken, so schwellen diese jedesmal heftig auf, und bewirken in wenigen Minuten die Ausscheidung von weifsen silberglänzenden Blättchen. Hört man mit dem Kalizusatz auf, sobald an einzelnen Stellen Bräunung anfängt, und stellt einige Zeit hin, so lassen sich die Krystalle mit der Flüssigkeit von dem zu Boden liegenden Kalihydrat auf ein Filter abschlämmen, auf dem man sie bei abgehaltener Luft nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit Lignon wäscht, bis sie weifs sind, worauf man sie im Vacuum über Vitriolöl trocknet. Das so erhaltene unteracetyligsaure Xylit-Kali ist fettig anzufühlen und sehr zerfliefslich. Seine wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft durch Bildung von essigsaurem Kali und Ausscheidung von Lignon. Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Essigsäure; es löst sich leicht in wasserfreiem Holzgeist, aber fast gar nicht in wasserfreiem Lignon. Es hält im krystallisirten Zustande 43,00 Proc. KO, 33,87 C, 4,92 H und 18,21 O, ist also = 3 KO, 18 C, 15 H, 7 O = $3(KO,C^4H^3O^{1\frac{1}{2}}) + (C^2H^3O,C^4H^3O^{1\frac{1}{2}})$, d. h. ein Doppelsalz, in welchem 3 At. unteracetyligsaures Kali mit 1 At. unteracetyligsaurem Holzäther (= 1 At. Lignon = $C^6H^6O^{2\frac{1}{2}}$) verbunden sind. Da endlich die Flüssigkeit, aus welcher sich diese Krystalle abgesetzt haben, Holzgeist hält, so ist die Gleichung für deren Bildung: $4C^6H^6O^{2\frac{1}{2}} + 3(KO,HO) = 3(KO,C^4H^3O^{1\frac{1}{2}}) + C^6H^6O^{2\frac{1}{2}} + 3C^2H^4O^2$. W. u. Schweizer.

Fügt man mehr Kalihydrat zum Lignon, als zur Bildung des unteracetyligsaure Xylit-Kalis nöthig ist, so löst sich dieses unter einer, mit der Kalimenge und der Zeit immer mehr zunehmenden Bräunung der Masse allmälig wieder auf. Wasser, nach einiger Zeit zugefügt, scheidet ein dunkelbraunes öliges Gemisch von Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und braunem Xylitharz aus, die sich in der Ordnung nach einander bilden, wie sie genannt sind. Indem nämlich das Kali aus dem unteracetyligsauren Holzäther (Lignon) immer mehr Holzgeist frei macht, wird durch diesen das unteracetyligsaure Kali immer vollständiger gelöst; dieses entzieht dann unter gleichzeitigem Einfluss von freiem Kali der unteracetyligen Säure des freien Lignons Sauerstoff, um

zu essigsaurem Kali zu werden, und das durch die Reduction der unteracetyligen Säure entstandene [hypothetische] Acetyloxyd (C^4H^3O) bleibt dann mit dem Holzäther des Lignons zu Mesit ($C^6H^6O^2$) verbunden. $KO,C^4H^3O^{1\frac{1}{2}} + 3C^6H^6O^{2\frac{1}{2}} = KO,C^4H^3O^3 + 3C^6H^6O^2$. Das gebildete Mesit wird dann durch weitere Mengen von acetyligsaurem Kali zu Xylitnaphtha ($C^6H^6O^{1\frac{1}{2}}$) reducirt. WEIDMANN u. SCHWEIZER.

Bei der Destillation des Lignons mit Kalilauge geht Holzgeist über, und es bleibt essigsaures Kali nebst wenig Harz und Oel, welche gröfstentheils von der Zersetzung des Holzgeists durch das Kali herrühren. WEIDMANN u. SCHWEIZER.

Kalium erhitzt sich mit Lignon so stark, dass bei mangelnder Abkühlung Entflammung eintreten kann. Anfangs scheidet sich ohne alle Gasentwicklung acetyligsaures Xylit-Kali aus, hierauf bräunt sich die Flüssigkeit, und bildet endlich eine schwarzbraune dicke Masse. Aus dieser scheidet Wasser ein dunkelbraunes öliges Gemisch von Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz aus, während es viel essigsaures Kali, sehr wenig Xylitharz und sehr wenig eines sauren Körpers (welcher die Blei- und Quecksilbersalze fällt), und wahrscheinlich auch Holzgeist gelöst behält. Zuerst nämlich entzieht das Kalium einem Theil des Lignons Sauerstoff, wodurch Mesit und Kali entsteht; das gebildete Kali zersetzt dann anderes Lignon in unteracetyligsaures Kali und in Holzäther; dieser, der kein Wasser findet, um Holzgeist zu bilden, vereinigt sich mit einem andern Theil des Kalis zu Holzäther-Kali. $5C^6H^6O^{2\frac{1}{2}} + 2K = KO,C^4H^3O^{1\frac{1}{2}} + C^2H^3KO^2 + 4C^6H^6O^2$. Indem das Kalium weiter einwirkt, reducirt es das Mesit zu Xylitnaphtha, dann zu Xylitöl, endlich zu Xylitharz. Bei Wasserzusatz löst sich das Holzätherkali als wässriges Kali und Holzgeist. WEIDMANN u SCHWEIZER. — Ueber die Wirkung des Kaliums vgl. LÖWIG (*Pogg.* 42, 404).

Verbindungen. Das Lignon mischt sich mit *Wasser* nach allen Verhältnissen.

Es löst wenig *Phosphor* und *Schwefel;* die farblosen Lösungen werden durch Wasser milchig. GM. Die Phosphorlösung, im Verschlossenen aufbewahrt, bildet keine Phosphor-haltende Säure, wie die Lösung des Phosphors in Aceton. ZEISE.

Es löst sehr viel *Iod* mit dunkelbrauner Farbe.

Es löst nicht das *Chlorcalcium*, dringt aber unter Wärmeentwicklung in dasselbe, und schwellt es zu einer weifsen Masse auf, welche bei 100° das Lignon nur langsam und unvollständig entwickelt. Es lässt sich mit einer Lösung des Chlorcalciums in Holzgeist mischen; aber bei Zusatz von mehr Chlorcalcium bilden sich nach dem Zusammenschütteln 2 Schichten, von welchen die obere vorzugsweise das Lignon hält. GM. Das Chlorcalcium löst sich in Lignon nach allen Verhältnissen zu einer Art Syrup. LIEBIG (*Chim. org.*).

Das Lignon mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen; aus letzterem Gemisch scheidet Wasser einen Theil des Aethers nach oben ab. GM.

Das Lignon mischt sich nach allen Verhältnissen mit Terpenthinöl; es löst sehr viel Campher, Wallrath und Gallenfett und wenig Olivenöl. Auch löst es Colophonium und Schellack. GM.

Anhang zum Lignon.

Zersetzungsproducte des Lignons. REICHENBACH'S Mesit und SCANLAN'S Flüssigkeit.

Methol. C^4H^3 oder $C^{20}H^{14}$?

Bildet sich bei der Destillation von Lignon, Mesit, Mesiten, Xylitnaphtha, Xylitöl oder Xylitharz mit Vitriolöl.

Man destillirt 1 Theil Lignon mit 1 Th. Vitriolöl, hebt die obere Schicht des Destillats, welche neben Methol schweflige Säure, Schwefelformester und Mesiten hält, ab, schüttelt sie mit Wasser, dann mit schwacher Kalilauge, destillirt sie unter Beseitigung der ersten und letzten Antheile, welche Mesiten und Schwefelformester halten, wiederholt diese gebrochene Destillation mehrmals, bis das Destillat nicht mehr nach Schwefelformester riecht, stellt es dann mit Chlorcalcium zusammen und rectificirt es über gebrannten Kalk.

Farblose dünne Flüssigkeit, leichter als Wasser. Siedet ungefähr bei 175°, ohne alle Zersetzung. Riecht dem Terpinthinöl ähnlich, schmeckt brennend.

			WEIDM. u. SCHWEIZER
4 C	24	88,89	88,97
3 H	3	11,11	11,02
C^4H^3	27	100,00	99,99

[Der Siedpunct deutet vielmehr auf $C^{20}H^{14}$.]

Das Methol hält sich in lufthaltigen Gefäfsen. Es mischt sich nicht mit Vitriolöl, aber bei beständigem Umrühren damit entwickelt es unter Schwärzung des Vitriolöls viel schweflige Säure, und verschwindet nach einigen Tagen völlig. Hierauf erhält man bei Wasserzusatz 3 Schichten: die untere, fast farblose hält schweflige Säure, Schwefelsäure und Methol-Schwefelsäure. Sättigt man sie daher mit Kalk, dampft das Filtrat ab, und zieht den trocknen Rückstand mit Weingeist aus, welcher Gyps zurücklässt, so bleibt beim Verdunsten des Weingeists weifser krystallischer *metholschwefelsaurer Kalk*, welcher beim Erhitzen Methol, dann, unter Schwärzung, schweflige Säure entwickelt, und welcher 16,02 Proc. Kalk, 38,45 C, 4,90 H und 41,52 Schwefelsäure hält, also $CaO,SO^3 + C^{12}H^9,SO^3$ ist. — Die mittlere Schicht ist schwarz und dick, und die obere gelblich; destillirt man diese Schichten, die sich nicht wohl trennen lassen, mit Wasser, so geht Methol über, und es bleibt Metholharz, welches durch Weingeist vom Rest des Methols befreit, dann durch Lösen in Aether und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade gereinigt wird. Das so erhaltene *Metholharz* ist schwarz, schwerer als Wasser, weich und bei gelinder Wärme schmelzend, in Aether und Lignon, aber nicht in Holzgeist und Weingeist löslich. Es hält 86,00 Proc. C, 9,57 H und 4,43 O, ist also $C^{24}H^{16}O$. — Bei der Destillation von Methol mit Vitriolöl geht ein Theil Methol unzersetzt über; aufserdem entwickelt sich schweflige Säure und sehr wenig Essigsäure, und es bleibt eine kohlige Masse. WEIDMANN u. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 23, 48).

Xylitöl. $C^{12}H^9O$.

Entsteht bei der Einwirkung von Vitriolöl, Kalihydrat oder Kalium auf Lignon, Mesit oder Xylitnaphtha, und bei der von Vitriolöl oder Kalihydrat auf Mesiten. Seiner Bildung aus Lignon, Mesit und Mesiten geht immer die Bildung von Xylitnaphtha voraus. — Bei der Zersetzung des Acetons durch Kalihydrat oder Kalium entsteht dasselbe Oel (IV, 792).

Man lässt stark überschüssiges Kalihydrat längere Zeit auf Lignon einwirken, fügt Wasser hinzu, destillirt das sich dabei ausscheidende ölige Gemisch von Xylitöl und Xylitharz mit Wasser, wobei das Harz zurückbleibt, rectificirt das übergegangene Xylitöl mehrmals für sich, wobei man jedesmal das unter 200° Uebergehende, welchem Xylitnaphtha beigemischt sein kann, bei Seite lässt.

Farbloses Oel, leichter als Wasser; siedet über 200° und geht unzersetzt über. Riecht eigenthümlich, schmeckt bitter und brennend.

			WEIDMANN u. SCHWEIZER		LÖWIG
			a	*b*	*c*
12 C	72	80,90	81,38	80,47	80,94
9 H	9	10,11	10,36	10,42	10,27
O	8	8,99	8,26	9,11	8,79
$C^{12}H^9O$	89	100,00	100,00	100,00	100,00

a war aus Lignon durch Vitriolöl, *b* durch Kalihydrat und *c* durch Kalium erhalten.

Das Oel brennt mit heller, rufsender Flamme. — Bei 50 bis 80° längere Zeit der Luft dargeboten, verwandelt es sich völlig in braunes Xylitharz. $2 C^{12}H^9O + O = C^{24}H^{18}O^3$. — Es mischt sich mit Vitriolöl nach allen Verhältnissen unter Entwicklung von etwas schwefliger Säure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, aus welcher Wasser, nach einiger Zeit hinzugefügt, ein dunkelbraunes öliges Gemisch von Xylitöl und Xylitharz scheidet, während es Schwefelsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und Xylitharz aufnimmt. Also wirkt das Vitriolöl fast blofs oxydirend. — Bei der Destillation mit Vitriolöl liefert das Xylitöl schweflige Säure, Essigsäure und Methol, und lässt eine kohlige Masse. — Kalihydrat färbt das Xylitöl unter Wärmeentwicklung braun, dann schwarz und verwandelt es allmälig unter Bildung von essigsaurem Kali und einem Harze in eine steinharte Masse. — Kalium wirkt selbst beim Erwärmen nur schwach ein, und verschwindet ohne Gasentwicklung langsam im Oele, welches sich bräunt unb verdickt. Hierauf scheidet Wasser, welches das erzeugte essigssure Kali löst, ein braunes öliges Gemisch von Xylitöl und einem Harze aus, welches mit dem durch Kalihydrat erhaltenen übereinkommt. Es hält 82,82 Proc. C, 10,21 H und 6,97 O, ist also $C^{48}H^{36}O^3$.

Das Xylitöl löst sich fast gar nicht in Wasser, aber leicht in Holzgeist, Aether, Weingeist und Lignon. WEIDMANN u. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 23, 42).

Braunes Xylitharz. $C^{24}H^{18}O^3$.

Es bildet sich beim Einwirken von Vitriolöl, Kalihydrat oder Kalium auf Lignon, Mesit oder Xylitnaphtha, und von Vitriolöl oder Kalihydrat auf Mesiten, wobei immer die Bildung der Xylitnaphtha der des Harzes vorausgeht. Auch bildet es sich bei der Oxydation des Xylitöls durch Vitriolöl, oder durch Aussetzen an die Luft. Auch entsteht das Harz bei der Zersetzung des Acetons durch Kalihydrat oder Kalium (IV, 792).

Man lässt überschüssiges Kalihydrat auf wasserfreies Lignon so lange wirken, bis das Gemisch braun geworden ist, worauf man Wasser zusetzt. (Bei zu langer Einwirkung zersetzt das Kali das zugleich erzeugte Xylitöl in ein anderes Harz (oben), welches sich nur schwierig vom braunen Xylitharze trennen lassen würde.) Man destillirt das durch den Wasserzusatz ausgeschiedene ölige Gemisch so lange mit öfters zu erneuerndem Wasser, als mit diesem noch Xylitöl übergeht, löst den Rückstand in Weingeist, verdunstet die Lösung im Wasserbade, und lässt den geschmolzenen Rückstand noch längere Zeit auf demselben.

Rothbraun; schwerer als Wasser; unter 15° spröde, bei 15—20° weich und zähe; schmilzt unter 100°. Seine wässrige Lösung reagirt sauer.

			WEIDMANN u. SCHWEIZER.	
			Braunes Xylitharz	Gelbes Xylitharz.
24 C	144	77,42	78,85	80,12
18 H	18	9,68	9,53	10,04
3 O	24	12,90	11,62	9,84
$C^{24}H^{18}O^3$	186	100,00	100,00	100,00

Es löst sich in Vitriolöl fast nach allen Verhältnissen unter Wärmeerzeugung und Entwicklung schwefliger Säure zu einer schwarzen schmierigen Masse. Behandelt man diese nach längerer Zeit mit Wasser, so nimmt dieses unter Abscheidung eines Harzgemisches Schwefelsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und Harz auf; aus dem Harzgemisch zieht 70procentiger Weingeist unverändertes braunes Xylitharz aus, während ein braunes pulveriges Harz bleibt, welches bei 100° noch nicht weich wird, sondern erst bei stärkerer Hitze zu einer schwarzen Masse zusammenschmilzt. Es hält 83,27 Proc. C, 9,38 H und 7,35 O, ist also = $C^{48}H^{32}O^3$. — Bei der Destillation mit Vitriolöl liefert das braune Xylitharz schweflige Säure, Essigsäure, wenig Methol und einen schwarzen Rückstand.

Das braune Xylitharz löst sich nicht in Wasser und Kalilauge, aber leicht in Weingeist, Aether und Lignon; die weingeistige Lösung fällt nicht den Bleizucker. WEIDMANN u. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 23, 45).

Gelbes Xylitharz.

Entsteht beim Einwirken von Vitriolöl auf Lignon, Mesit und Xylitnaphtha, wahrscheinlich durch katalytische Wirkung auf das zuerst erzeugte isomere braune Xylitharz.

Man destillirt das nach der Zersetzung des Lignons durch Vitriolöl bei Wasserzusatz abgeschiedene Oel mit Wasser, löst das rückständige Gemisch von gelbem und braunem Xylitharz in starkem Weingeist, versetzt die Lösung mit 70procentigem Weingeist, welcher das gelbe Harz niederschlägt, und befreit den Niederschlag von dem vorigen mit niedergefallenen braunen Harze durch wiederholtes Lösen in starkem und Fällen durch schwachen Weingeist. Hierauf schmelzt man es längere Zeit auf dem Wasserbade [sic].

Das Harz ist rothgelb, spröde und wird beim Reiben nicht weich, wie das braune. Es schmilzt erst weit über 100° [sic].

Seine Analyse, wonach es vielleicht mit dem braunen Harz isomer ist, s. bei diesem (IV, 814).

Das gelbe Harz verhält sich gegen Vitriolöl, wie das braune. Es löst sich nicht in Wasser und Kalilauge. Es löst sich fast gar nicht in schwachem Weingeist, aber in starkem Weingeist und in Aether und zwar mit gelber Farbe. Seine weingeistige Lösung fällt nicht den weingeistigen Bleizucker; hinzugefügtes Ammoniak erzeugt gelbe Flocken. Weidmann u. Schweizer (*J. pr. Chem.* 23, 47).

Xylit-Naphtha. $C^6H^6O^{1\frac{1}{2}} = C^{12}H^{12}O^3$.

Entsteht beim Einwirken von Vitriolöl, Kali oder Kalium auf Lignon, Mesit oder Mesiten.

Man stellt wenig Kalihydrat mit Lignon einige Zeit zusammen, fügt Wasser hinzu, trennt von der wässrigen Lösung das ölige Gemisch von Xylitnaphtha, Mesit, Xylitöl und Xylitharz, befreit es vom Harze durch Destillation mit Wasser, rectificirt das Destillat für sich, wobei zwischen 100 und 120° vorzugsweise die Xylitnaphtha übergeht, und rectificirt diese, um sie vom Rest des Mesits und Xylitöls zu befreien, mehrmals, indem man das über 100 und unter 120° Uebergehende für sich auffängt, bis es einen ziemlich stetigen Siedpunct von 110° zeigt

Farblos, dünnflüssig, leichter als Wasser, bei 110° siedend und unzersetzt destillirbar. Riecht nach Pfeffermünzöl, schmeckt brennend.

			Weidm. u. Schweiz.	Löwig
6 C	36	66,67	66,82	66,64
6 H	6	11,11	11,08	10,23
1½ O	12	22,22	22,10	23,13
	54	100,00	100,00	100,00

Die von Löwig analysirte Naphtha war durch Behandlung von Lignon mit Kalium erhalten. — Die Xylitnaphtha wird als Holzäther + Acetyloxydul betrachtet, $= C^2H^3O + C^4H^3O^{\frac{1}{2}}$.

Die Flüssigkeit brennt mit rufsender Flamme. Sie bräunt und verdickt sich mit Vitriolöl; hierauf scheidet Wasser ein Oel aus, welches aus Xylitnaphtha, Xylitöl und gelbem und braunem Xylitharz besteht. Die wässrige Lösung hält Essigsäure, Methylschwefelsäure und eine Spur Harz. — Bei der Destillation der Xylitnaphtha mit Vitriolöl geht schweflige Säure, Essigsäure, Mesiten und Methol über, und es bleibt eine kohlige Materie. — Ueberschüssiges Kalihydrat bildet mit der Xylitnaphtha eine schwarzbraune Masse, aus welcher Wasser unter Abscheidung eines dicken Gemisches von Xylitharz und Xylitöl Essigsäure mit etwas Holzgeist aufnimmt. — Kalium gibt mit der Xylitnaphtha unter heftiger Einwirkung, aber ohne Gasentwicklung, ein schwarzbraunes dickes Gemisch, welches dieselben Producte hält, wie das mit Kalihydrat erhaltene. [Die verwickelten Gleichungen für diese Zersetzungen s. *J. pr. Chem.* 23, 37 bis 39.]

Die Xylitnaphtha löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Lignon. Weidmann u. Schweizer (*J. pr. Chem.* 23, 35).

Mesit von Weidmann u. Schweizer. $C^6H^6O^2=C^{12}H^{12}O^4$.

Dieses Mesit ist von Reichenbach's Mesit verschieden. Es findet sich nur in geringer Menge im Holzessig; es bildet sich bei der Einwirkung von Vitriolöl, Kali oder Kalium auf Lignon und bei der Einwirkung von Vitriolöl oder Kali auf Mesiten.

Darstellung. 1. Hat man das Lignon vom Holzgeist durch Destillation über Chlorcalcium befreit (IV, 219), so bleibt ihm noch etwas Mesit beigemischt, welches sich wegen seiner geringen Menge nicht durch Wasser ausscheiden lässt. Man destillirt daher von diesem Gemische das meiste Lignon ab, bis das Uebergehende durch Wasser getrübt wird, befreit den Rückstand in der Retorte, der gröfstentheils aus Mesit besteht, durch wiederholtes Schütteln mit Wasser vom Lignon, destillirt ihn im Wasserbade unter Wechseln der Vorlage, da das zuerst Uebergehende noch Lignon halten kann, und entwässert endlich das zuletzt übergegangene reine Mesit durch Destillation über Chlorcalcium.

2. Man stellt Lignon mit nicht zuviel Kalihydrat zusammen bis zur anfangenden Bräunung (IV, 811), mischt nach einiger Zeit mit Wasser, destillirt die hierdurch abgeschiedene ölige Flüssigkeit, wobei das Xylitharz zurückbleibt, rectificirt das aus Mesit, Xylitnaphtha und Xylitöl bestehende Destillat, fängt das bis zu 80° übergehende Mesit in einer besonderen Vorlage auf, und reinigt es durch mehrere Destillationen, unter jedesmaliger Beseitigung des zuletzt Uebergehenden.

Eigenschaften. Farblos, dünnflüssig, leichter als Wasser, siedet etwas über 70°, von 2,833 bis 2,852 Dampfdichte [was nicht zur angenommenen Formel passt]. Riecht angenehm ätherisch, schmeckt brennend.

			Weidmann u. Schweizer. Nach (1)	Nach (2)
6 C	36	62,07	62,31	62,26
6 H	6	10,34	10,57	10,65
2 O	16	27,59	27,12	27,09
$C^6H^6O^2$	58	100,00	100,00	100,00

Das Mesit brennt mit heller, rufsender Flamme. — Es mischt sich mit Vitriolöl unter starker Erhitzung. Wasser, nach einiger Zeit hinzugefügt, entzieht dem dunkelbraunen Gemisch Methylschwefelsäure und Essigsäure, und lässt ein dickes braunes Oel, aus unzersetztem Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und braunem und gelbem Xylitharz bestehend. Bei der Destillation mit Vitriolöl liefert das Mesit unter fortwährender Entwicklung schwefliger Säure, gleich dem Lignon, zuerst Mesiten, dann Methol und Essigsäure, und lässt einen kohligen Rückstand. — Kalihydrat scheidet in Berührung mit Mesit sogleich ein Kalisalz aus, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure liefert; aber bald erzeugt es unter fortschreitender Zersetzung Xylitnaphtha, dann Xylitöl und Xylitharz. [Die Gleichungen sind nachzusehen.]

Das Mesit braucht 3 Th. Wasser zur Lösung. Weidmann u. Schweizer. (*J. pr. Chem.* 23, 29).

Mesiten. $C^6H^6O^3=C^{12}H^{12}O^6$.

Entsteht bei der Destillation von Lignon, Mesit oder Xylitnaphtha mit Vitriolöl. Trocknes Lignon liefert dabei nur wenig Mesiten, weil es bald gröfstentheils in Methylschwefelsäure verwandelt wird, und dadurch der Oxydation entgeht; aber wasserhaltendes, welches nicht so leicht Methylschwefelsäure bildet, liefert viel Mesiten.

Man destilirt gleiche Theile Lignon und Vitriolöl mit ein wenig Wasser, und wechselt die Vorlage, sobald das Destillat sich in 2 Schichten zu scheiden beginnt, weil von da an nur noch wenig Mesiten, dagegen Methol und Essigsäure übergeht. Das erste Destillat, welches aus Mesiten und beigemischtem Lignon besteht, wird mit Chlorcalcium geschüttelt, welches sich im Lignon löst; man hebt das darüberschwimmende Mesiten ab, befreit es durch mehrmaliges Schütteln mit wenig Wasser vom letzten Lignon, und destillirt es

über Chlorcalcium und dann über gebranntem Kalk, jedesmal unter Beseitigung des zuletzt Uebergehenden, welches Methol enthalten kann.

Farblos, dünnflüssig, von 0,805 spec. Gew.; siedet stetig bei 63°; Dampfdichte 2,873. Riecht angenehm ätherisch.

			W. u. S.
8 C	36	54,55	54,87
6 H	6	9,09	9,14
3 O	24	36,36	35,99
$C^6H^6O^3$	66	100,00	100,00

Acetyligsaurer [= aldehydsaurer] Holzäther = $C^2H^3O,C^4H^3O^2$. — [Nach der Formel $C^8H^8O^4$ berechnet sich die Dampfdichte zu 3,0505, aber nach der Formel $C^6H^6O^3$ ist die berechnete Dichte von der gefundenen viel abweichender, so dass dabei eine ungewöhnliche Verdichtungsweise angenommen werden müsste.]

Das Mesiten brennt mit hellleuchtender rufsender Flamme. Es färbt sich mit Vitriolöl unter starker Erhitzung erst heller, dann immer dunkler braun. Wasser, nach einiger Zeit zum Gemisch gefügt, scheidet ein aus Mesiten, Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz bestehendes Oel aus, während es Methylschwefelsäure und Essigsäure aufnimmt. — Bei der Destillation mit gleich viel Vitriolöl geht es anfangs unzersetzt über, und liefert dann schweflige Säure, Essigsäure und Methol. — Bei der Destillation mit überschüssigem Vitriolöl erhält man nur wenig Methol, und fast blofs schweflige und Essig-Säure. Bei der Destillation mit Vitriolöl und saurem oxalsaurem Kali wird kein Oxalformester erhalten. — Ueberschüssiges Kalihydrat bildet mit Mesiten eine sich allmälig bräunende gallertartige Masse. Wasser, nach längerer Zeit hinzugefügt, nimmt daraus, nebst dem freien Kali, viel von einem Kalisalz auf, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure liefert, also acetyligsaures Kali ist, während ein Gemenge von Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz zurückbleibt. — Kalium scheidet aus Mesiten unter starker Erhitzung, aber ohne Gasentwicklung, sogleich ein weifses Salz aus, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure liefert, und für unteracetyligsaures Kali ($KO,C^4H^3O^{1\frac{1}{2}}$) zu nehmen ist, und welches sich bei Wasserzusatz löst, während sich ein farbloses öliges Gemisch von Mesiten und Xylitnaphtha ausscheidet. [Die Gleichungen für diese Zersetzungen sind nachzusehen.]

Das Mesiten löst sich in 3 Th. Wasser. WEIDMANN u. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 23, 30).

REICHENBACH's Mesit.

Erzeugt sich bei allen trocknen Destillationen, und findet sich namentlich im Buchenholz-, Steinkohlen- und Thier-Theer. (Das aus Hanföl erhaltene brenzliche Oel zeigt jedoch nichts durch Wasser Ausziehbares, das sich wie Mesit verhielte. HESS, *Pogg.* 38, 384).

Darstellung. Man destillirt von 600 Kilogramm Buchenholztheer bei sehr gelinder Wärme blofs das Flüchtigste ab, aus 20 Liter blassgelbem leichten Oel und einer wässrigen Flüssigkeit bestehend, die sich zu gewissen Zeiten der Destillation durch Vermittlung des Mesits wieder mit einander mischen lassen. Das ganze Destillat wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und im Wasserbade rectificirt, so lange noch Oel übergeht. Man befreit dieses blassgelbe Oel von der kleinen Menge mit übergegangener wässriger Flüssigkeit, und destillirt es im Wasserbade über viel zerfallenem Kalk, welcher Kreosot, Picamar und gelbfärbendes Princip zurückhält. Wenn sich dieses Destillat an der Luft allmälig gelb färbt, so destillirt man es nochmals über Kalk, worauf es sich hält. Um endlich noch das Eupion zu scheiden, schüttelt man das Destillat tüchtig mit der 15fachen Wassermenge, scheidet die wässrige Lösung des Mesits vom ungelösten aufschwimmenden Eupion, destillirt erstere in einem schwach erwärmten Wasserbade, unterbricht die Destillation, sobald dieses ins Sieden kommt, und befreit endlich das übergegangene

Mesit durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium vom Wasser und Holzgeist.

Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von 0,805 spec. Gew.; bei 62° siedend, von angenehmem gewürzhaft geistigen Geruch und schwach brennendem Geschmack.

Das Mesit verbrennt mit heller, weifsgelber, unten etwas bläulicher, nicht rufsender Flamme. — Es verschluckt Chlorgas unter mäfsiger Erhitzung, und erhält nach einiger Zeit einen äufserst heftigen, stark zum Thränen reizenden Geruch. Es löst Brom unter Erhitzung und Entfärbung. — Es kommt mit concentrirter Salpetersäure nach kurzer Zeit in heftiges Aufwallen, und erhitzt sich auch mit Vitriolöl bis zum plötzlichen Kochen, ohne jedoch einen Aether zu liefern, worauf Wasser Oele vom Geruch nach Kaffee und nach Erdbeeren ausscheidet.

Das Mesit ist einerseits im Stande, $\frac{1}{2}$ Th. Wasser aufzunehmen, und andererseits, sich in 2 Th. Wasser zu lösen. — Die Lösung des Phosphors in Mesit leuchtet nicht an der Luft. Das Mesit löst Schwefel und reichlich Iod. Es mischt sich nach jedem Verhältnisse mit Schwefelkohlenstoff. Es löst in der Wärme die Boraxsäure. Es mischt sich mit verdünntem Ammoniak und Kali, nicht mit concentrirtem Kali, und wird nicht dadurch zersetzt. Es löst salpetersaures Uranoxyd und Chlorgoldnatrium, aber nicht Chlorcalcium. Es mischt sich nach allen Verhältnissen mit Aether, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen, und löst mehrere Campherarten, Fette, Harze und organische Säuren. REICHENBACH (*Schw.* 69, 176; Ausz. *Ann. Pharm.* 10, 298).

Nach BERZELIUS ist REICHENBACH's Mesit Essigformester; in diesem Fall müsste noch eine leichtere Flüssigkeit beigemischt sein, denn das spec. Gew. des Essigformesters beträgt 0,919, das des Mesits 0,805. — Vgl. auch LIEBIG (*Ann. Pharm.* 10, 315).

SCANLAN's Flüssigkeit.

Man destillirt vom rohen Holzessig 15 Proc. ab, neutralisirt den Rückstand mit Kalk, und destillirt ihn, nach Beseitigung des sich hierbei abscheidenden Peches, so lange, als das Destillat noch leichter als Wasser ist, und rectificirt dieses wiederholt. Dabei geht zuerst eine stark gefärbte Flüssigkeit von 0,9 spec. Gew. über, dann eine von 0,83 spec. Gew., hierauf Wasser und ein Brenzöl, welches sich beim Aufbewahren schwärzt. Erstere flüchtigste Flüssigkeit von 0,9 spec. Gew. wird für sich gesammelt, durch Thierkohle entfärbt und im Wasserbade rectificirt.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, zeigt 0,911 spec. Gew., siedet bei 55,6°, riecht stark widrig, röthet Lackmuspapier erst beim Aussetzen an die Luft, ist sehr brennbar, wird durch Kali oder Kalk sogleich zersetzt unter Bildung von essigsaurem Alkali, und mischt sich mit Wasser nach jedem Verhältnisse und zwar unter einiger Wärmeentwicklung und Verdichtung. SCANLAN (*Phil. Mag. J.* 7, 395; auch *J. pr. Chem.* 7, 97).

B. Nebenreihen.

a. *Sauerstoffkern.* $C^4H^2O^2$.

Oxalsäure. $C^4H^2O^8 = C^4H^2O^2,O^6$.

SAVARY Diss. de sale acetosellae. Argentor. 1773.
WIEGLEB. *Crell chem. J.* 2, 6.
SCHEELE. *Opusc.* 2, 187.
BERGMAN. *Opusc.* 1, 251; 3, 364 u. 370.
WESTRUMB. Dessen *kleine phys. chem. Abh.* 1, 1.
RICHTER. Dessen *Neuere Gegenst.* 8, 92.
THOMSON. *Phil. Trans.* 1808, 63
BÉRARD. *Ann. Chim.* 73, 263; auch *A. Tr.* 19, 2, 265.

Berzelius. *Gilb.* 40, 250; — *Ann. Chim.* 94, 185; — *Ann. Chim. Phys.* 18, 155; auch *Schw.* 33, 422.
F. C. Vogel. *Schw.* 2, 435, u. 7, 1.
Döbereiner. *Schw.* 16, 107 und 23, 66.
Dulong. *Mem. de la Classe de Sc. math. et phys. de l'Institut.* Années 1813, 14, 15. p. CXCIX; Ausz. *Schw.* 17, 229.
Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 46, 218; auch *Schw.* 62, 441; auch *Ann. Pharm.* 1, 20.
Turner. *Phil. Mag. Ann.* 9, 161; auch *Schw.* 62, 444; auch *Br. Arch.* 38, 159. — *Phil. Mag. Ann.* 10, 348; auch *Ann. Pharm.* 1, 22; auch *Pogg.* 24, 166.
Graham. Salze. *Ann. Pharm.* 29, 2.
Bussy. Doppelsalze. *J. Pharm.* 24, 609; auch *Ann. Pharm.* 29, 312; auch *J. pr. Chem.* 16, 395.
Berlin. Doppelsalze der Chroms. *Berzelius Jahresbericht.* 24, 244 und ausführlicher *Berzelius Lehrbuch,* Ausg. 5, 3, 1086.

Kleesäure, Sauerkleesäure, Sauerkleesalzsäure, Zuckersäure, kohlige Säure, Acide oxalique, Ac. carboneux.

Geschichte. 1773 von Savary, 1779 von Wiegleb durch Erhitzen des Sauerkleesalzes als Sublimat und wässriges Destillat zuerst erhalten; von Scheele zuerst aus Sauerkleesalz durch Bleiessig dargestellt, und mit der aus Zucker und Salpetersäure erhaltenen, schon früher bekannten und von Bergman untersuchten Zuckersäure als identisch erwiesen.

Vorkommen. 1. In freier Gestalt: Im Safte der Kichererbsen? In *Boletus sulfureus.* — 2. Als oxalsaures Ammoniak: Im Guano. — 3. Als Sauerkleesalz: In *Oxalis Acetosella* u. *corniculata, Rumex Acetosella* u. *Acetosa,* und *Geranium acetosum;* auch in *Spinacia oleracea* und *Phytolacca decandra,* Braconnot, in *Rheum palmat.* und in der *Herba Belladonnae.* — 4. Als oxalsaures Natron: In *Salsola Kali* u. *Soda* und in *Salicornia*-Arten (*Ann. Pharm.* 16, 86). — 5. Als oxalsaurer Kalk: Nach Scheele in *Radix Rhabarb., Alcannae, Apii, Bistort., Cardopatiae, Curcumae, Dictamni albi, Foeniculi, Gentianae rubrae, Hirundinariae, Lapathi acuti, Liquiritiae, Mandragorae, Ononidis spinosae, Ireos florent., Ir. nostratis, Rhabarb. suecici, Saponariae, Scillae, Sigilli Salam., Tormentillae, Valerianae, Zedoariae* und *Zingiberis;* in *Cortex Berberidis, Canell. albae, Cascarill., Cass. caryophyllatae, Cassiae fistul., Chinae, Cinnam., Culilaban, Frangulae, Fraxini, Quercus, Sambuci, Simarubae, Ligni sancti* und *Ulmi.* Nach Andern in *Radix Betae vulgaris, Corni floridae, Lathyri tuberosi, Paeoniae off.,* und *Vincetoxici;* in *Cortex Geoffroyae Surinamensis* und *Jamaicensis, Kopalki, Quassiae, Parobo, Pseudochinae* und *Winteranus;* in *Lignum Campechiense;* in *Stipites Dulcamarae;* in *Herba Aesculi Hippocastani, Belladonnae* und *Mesembryanthemi crystallini.* Nach Fourcroy u. Vauquelin (*J. Phys.* 68, 429) überhaupt in den meisten Pflanzen. Macht nach Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 28, 318.; auch *Schw.* 45, 156) oft die Hälfte von vielen *Lichen*-Arten aus, und gelangt bei deren Verwesung in die Dammerde der Felsen. — Auch in der Bierhefe. K. Schmidt. — Während der kräftigsten Vegetation findet sich der oxalsaure Kalk im Inhalt der Pflanzenzellen völlig gelöst, und zwar nicht vermittelst einer Säure, denn verdünnte Aepfel- oder Citronen-Säure lösen ihn nicht, sondern vermittelst des Pflanzeneiweifses. Erst gegen das Ende der Vegetationsperiode schiefst der Ueberschuss des oxalsauren Kalks in den Zellen in mikroskopischen Quadratoktaedern an, z. B. in den Zellen von *Tradescantia discolor* und verschiedenen Cacteen. K. Schmidt (*Ann. Pharm.* 61, 297). — Der oxalsaure Kalk findet sich in rectangulären Säulen, mit 4 auf die Seitenkanten gesetzten Flächen zugespitzt, in der Wurzel von *Iris florentina,* Raspail; in *Fritillaria Meleagris, Scilla bifolia* u. *maritima, Narcissus, Hyacinthus* und *Amaryllis,* Jussieu; in *Piper Magnoliaefolium, Tradescantia, Musa, Calla aethiopica, Aloë verrucosa,* Sprengel, Rudolphi und Kieser; in *Crinum latifolium, Mirabilis Jalapa,* Decandolle (*Mem. d. l. Soc. d'Hist. Natur.* 4, 223 u. 413). — Der oxalsaure Kalk findet sich ferner in einigen Harnsteinen, Wollaston; in Harnsedimenten, Prout; im Harn

des Seeadlers in sehr kleiner Menge, J. DAVY; im *Liquor Allantoidis* der Kuh, LASSAIGNE; im Schleim der Gallenblase der Menschen, Ochsen, Hunde, Kaninchen und Hechte, und auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus in mikroskopischen Quadratoktaedern, K. SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 61, 299); eben so in den Malpighischen Gefäfsen der Raupe von *Sphinx Convolvuli,* MECKEL, K. SCHMIDT. — 6. Als oxalsaures Eisenoxydul in Braunkohlenlagern.

Bildung. 1. Beim Einwirken der Salpetersäure auf die meisten übrigen organischen Verbindungen (IV, 108). Gegenwart von Salzsäure begünstigt die Bildung der Oxalsäure. E. KOPP (*Compt. rend.* 24, 616). — 2. Bei den Zersetzungen des Cyans durch Wasser und Ammoniak (IV, 307 und 309). — 3. Bei der Zersetzung der Harnsäure durch Chlor, und beim Verwesen des im Guano enthaltenen harnsauren Ammoniaks. — 4. Bei gelindem Schmelzen von Kalihydrat mit vielen organischen Verbindungen (IV, 119). Demgemäfs schlägt GAY-LUSSAC (*Schw.* 58, 91) ein (noch nicht ausgeführtes) Verfahren vor, das tartersaure Kali in oxalsaures zu verwandeln. — 5. Bei der Bereitung des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Kohle (IV, 37).

Darstellung. 1. Man fällt nach dem Vorgange von SCHEELE Sauerkleesalz, in heifsem Wasser gelöst, durch etwas überschüssigen Bleiessig, wäscht das niedergefallene oxalsaure Bleioxyd zuerst durch öfteres Uebergiefsen mit frischem Wasser und Abgiefsen, dann auf dem Seihzeuge sehr gut aus, digerirt es mehrere Tage unter öfterem Umrühren mit der zur Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd nöthigen Menge von Vitriolöl, welches auf 68,6 Th. verbrauchtes Sauerkleesalz oder auf 148 Th. des getrockneten oxalsauren Bleioxyds wenig über 49 Th. zu betragen hat, und mit seinem 10fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, filtrirt die wässrige Oxalsäure vom schwefelsauren Bleioxyd ab, dampft wiederholt ab und erkältet, so lange noch Oxalsäure anschiefst, und reinigt diese durch Umkrystallisiren von der etwa noch anhängenden Schwefelsäure. — Man kann diese auch durch Digestion der verdünnten Flüssigkeit mit wenig oxalsaurem Bleioxyd, bis sie nicht mehr Chlorbaryum trübt, entfernen, dann das Filtrat durch Hydrothion von dem etwa aufgelösten Blei befreien. — War das oxalsaure Bleioxyd nicht durch sorgfältiges Waschen von allem essigsauren Kali befreit, so hält die daraus dargestellte Oxalsäure übersaures Kalisalz, welches beim Glühen als kohlensaures bleibt, und wovon man die Oxalsäure durch Umkrystallisiren, weil das Kalisalz zuerst anschiefst, oder durch Sublimation, wobei jedoch ein Theil der Säure zersetzt wird, befreien kann. — ANTHON (*Repert* 84, 250) empfiehlt statt des Bleiessigs das als Abfall von der Bereitung der essigsauren Alaunerde so reichlich vorkommende schwefelsaure Bleioxyd. Er sättigt zu diesem Zwecke 1 At. (137,2 Th.) Sauerkleesalz unter Erhitzen mit Wasser durch kohlensaures Kali, digerirt die Flüssigkeit mehrere Tage unter öfterem Umschütteln mit 2 At. (304 Th.) schwefelsaurem Bleioxyd, giefst die wässrige Lösung des schwefelsauren Kalis vom gebildeten oxalsauren Bleioxyd ab, welches nach gutem Waschen sich völlig in verdünnter Salpetersäure lösen, also frei von schwefelsaurem Bleioxyd sein muss, und zersetzt dieses durch längere Digestion mit 2 At. (98 Th.) stark verdünntem Vitriolöl. — Man kann auch das Sauerkleesalz mit kohlensaurem Kali neutralisiren, durch Chlorbaryum oxalsauren Baryt fällen, und diesen durch verdünnte Schwefelsäure zersetzen.

2. Man erwärmt 1 Th. Zucker mit 8 Th. Salpetersäure von 1,12 (1,38 SCHLESINGER) spec. Gew. in einer Retorte anfangs gelinde, zuletzt zum Kochen, dampft in der Schale ab, erkältet zum Krystallisiren der Oxalsäure und dampft die Mutterlauge noch so oft mit

kleinen Mengen von Salpetersäure ab, als beim Erkalten noch Krystalle entstehen, und reinigt diese durch Umkrystallisiren. BERGMAN. — So geben 3 Th. Zucker mit 30 Th. Salpetersäure von 1,12 sp. Gew. 1 Th. Oxalsäure. BERGMAN. — Statt des reinen gemeinen Zuckers dient auch roher Zucker, brauner Zuckersyrup, Stärkezucker und Stärkmehl. — Die sich hierbei entwickelnden salpetrigen Dämpfe werden oft zugleich zur Bereitung des englischen Vitriolöls benutzt (I, 861). — Bei zu wenig Salpetersäure entsteht weniger Oxalsäure und mehr Zuckersäure (künstliche Apfelsäure), welche beim Abdampfen als ein dicker brauner Syrup bleibt, aber durch Digestion mit mehr Salpetersäure auch noch in Oxalsäure zu verwandeln ist. — SCHLESINGER (*Repert.* 74, 24) empfiehlt mit Recht, gleich von Anfang an mehr Salpetersäure anzuwenden, damit die erhaltenen Oxalsäure-Krystalle nicht mit einer zähen Mutterlauge verunreinigt bleiben, welche nicht wohl abfliefsen, und sich nicht ins Papier ziehen kann. Daher nimmt Er auf 1 Th. Zucker 8 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew., ohne weitern Wasserzusatz, dampft nach allmäligem Erwärmen, zuletzt bis zum Kochen, auf $^1/_6$ ab, und erhält so von 100 Th. Zucker 58 bis 60 Th. schön krystallisirte Oxalsäure; die farblose oder gelbliche Mutterlauge krystallisirt bis auf den letzten Tropfen zu Oxalsäure, wenn genug Salpetersäure angewendet wurde; fehlte es daran, so wird die Mutterlauge beim Abdampfen gelb und braun, und bedarf eines Zusatzes von Salpetersäure. Auch empfiehlt SCHLESINGER die Oxalsäure aus Wasser, welches etwas Salpetersäure hält, umzukrystallisiren, die Krystalle nach dem Abtropfen auf dem Trichter mit wenig kaltem Wasser zu waschen, und zwischen Fliefspapier bei Mittelwärme zu trocknen. — Die durch Salpetersäure dargestellte Oxalsäure hält oft von ersterer beigemengt, was sich daran erkennen lässt, dass sie den Kork der Aufbewahrungsflasche gelb färbt. BERZELIUS entfernt diese Salpetersäure durch Verwitternlassen der Krystalle an heifser Luft, Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, nochmaliges Verwitternlassen, Krystallisiren und so fort.

Die nach 1) oder 2) erhaltene krystallisirte gewässerte Oxalsäure wird durch längeres Erhitzen im Wasserbade oder durch Sublimation in den wasserfreien Zustand übergeführt. — TURNER trocknet die krystallisirte Säure zuerst auf dem Wasserbade in einer Schale, bedeckt diese hierauf erst mit einer Lage von feinem Fliefspapier, dann mit einer Lage von Schreibpapier und endlich mit einer zweiten, sehr flachen Schale, welche mit Eis oder kaltem Wasser gefüllt ist, erhitzt die untere Schale auf 177 bis höchstens 204°, streift alle Stunden die am Fliefspapier sublimirten Nadeln mit einer Feder ab, und verwahrt sie noch warm, ehe sie Feuchtigkeit anziehen, in einer gut verschlossenen Flasche. Bei dieser Sublimation zersetzt sich ein geringer Theil der Säure, und es ziehen sich in das Fliefspapier einige Zersetzungsproducte. Die sublimirte Säure, in Wasser gelöst, liefert wieder die gewöhnlichen wasserhaltigen Krystalle, also hat sie bei der Sublimation keine Umänderung erlitten. TURNER.

Eigenschaften. Durch Sublimation erhalten: Wasserhelle glänzende feine harte Nadeln, TURNER; durch Erwärmen bei 100° erhalten: Weifse verwitterte pulverige Masse. Die Säure ist schon bei Mittelwärme ein wenig flüchtig. FARADAY (*Pogg.* 19, 550). Sie lässt sich bei 100° sublimiren, jedoch langsam, schneller bei 150 bis 162°, ohne dass sich dabei ein Theil der Säure zersetzt; aber zwischen 165 und 204° tritt unter rascherer Sublimation eine geringe, mit der Hitze steigende, theilweise Zersetzung ein. Bei 212 schmilzt die trockne Säure, geräth in lebhaftes Kochen und verdampft, einem Theil nach zersetzt. TURNER. — Die trockne Oxalsäure sublimirt sich nicht und zersetzt sich nicht bei 2stündigem Erhitzen auf 110° in einer Retorte, sondern verdampft erst bei 132 bis 150°, unter theilweiser Zersetzung; sie fängt bei 150° zu schmelzen an, kommt bei 180° in völligen Fluss und bei 190° ins Sieden. DUFLOS (*Schw.* 62, 450). — Die Säure ist in der Kälte

geruchlos, aber ihre in der Hitze erzeugten Dämpfe riechen stechend sauer und erregen Niesen und Husten. TURNER. Sie hat unter allen organischen Säuren den stärksten sauren Geschmack, und wirkt in gröfseren Gaben, z. B. von einem Loth, tödtlich. Sie röthet von allen organischen Säuren am stärksten Lackmus. Ihre Lösung in 2000 Th. Wasser zeigt noch diese Wirkung. Sie entwickelt beim Erwärmen mit Vitriolöl Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas zu gleichen Maafsen. Ihre Lösung trübt in wenigen Augenblicken die wässrige Gypslösung.

		Oder:		Trockne Oxalsäure	GAY-LUSSAC u. THÉNARD	BERTHOLLET
2 C	12	4 C	24	26,67	26,57	25,13
H	1	2 H	2	2,22	2,74	3,09
4 O	32	8 O	64	71,11	70,69	71,78
C^2HO^4	45	$C^4H^2O^8$	90	100,00	100,00	100,00

GAY-LUSSAC u. THÉNARD, so wie BERTHOLLET, analysirten den bei 100° getrockneten oxalsauren Kalk, welcher als CaO,C^2HO^4, oder als $2\ CaO,C^4H^2O^8$ betrachtet werden kann.

Für die Formel C^2HO^4, wonach die Oxalsäure eine 1basische Säure sein würde, spricht: 1. Dass die Formel einfacher ist. — 2. Dass die Oxalsäure aus Cyan, C^2N, also einer Verbindung entstehen kann, welche nur 2 At. C hält. — 3. Dass die Indigsäure, welche 14 C hält, durch Salpetersäure in Pikrinsäure, welche 12 C hält, und in Oxalsäure verwandelt wird, für welche also blofs 2 C der Indigsäure übrig bleiben. — 4. Dass manche oxalsaure Salze bei dieser Ansicht eine einfachere Formel erhalten.

Für die Formel $C^4H^2O^8$, welche die Säure zu einer 2basischen macht, spricht: 1. Die paare Atomzahl (IV, 168). — 2. Der Siedpunct (ebendaselbst). — 3. Die grofse Neigung, saure Salze und Doppelsalze zu bilden (IV, 169). — 4. Die Ameisensäure, $C^2H^2O^4$, und der Holzgeist, $C^2H^4O^2$, lassen sich durch Salpetersäure nicht zu Oxalsäure oxydiren. GM. Umgekehrt kann aus Oxalsäure die niedriger stehende Ameisensäure gebildet werden. — 5. Die Oxalsäure lässt sich in Oxaminsäure, $C^4H^3NO^6$, verwandeln, deren Formel sich nicht halbiren lässt, und welche der Oxalsäure zu nahe steht, als dass man in der Oxalsäure 2 C und in der Oxaminsäure 4 C annehmen könnte. LAURENT. — 6. Nimmt man den Oxalvinester $= C^4H^5O,C^2O^3$, so ist sein Dampf 1atomig; aber bei der Formel $2C^4H^5O,C^4O^6$ ist er halbatomig, wie der der meisten übrigen Esterarten. LAURENT.

Die Radicaltheorie unterscheidet von der für sich möglichst getrockneten Säure, C^2HO^4, noch eine hypothetisch trockne Oxalsäure $= \bar{O} = C^2O^3$, worin 33,33 Proc. C auf 66,67 O kommen, wie sich eine solche in den möglichst getrockneten oxalsauren Metalloxyden und in den Estern der Oxalsäure annehmen lässt. Nach dieser Ansicht ist die für sich getrocknete Oxalsäure nicht C^2HO^4 (oder $C^4H^2O^8$), sondern $= HO,C^2O^3$ (oder $2\ HO,C^4O^6$), also ein Oxalsäurehydrat.

Zersetzungen. 1. Die Säure, durch eine *glühende* Röhre geleitet, zerfällt, ohne Absatz von Kohle, völlig in Gase und Wasser. — 2. Die Säure, in einer Schale oder Retorte *erhitzt*, verflüchtigt sich, ohne einen kohligen Rückstand zu lassen, theils in unzersetztem Zustande, theils in Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas zu gleichen Maafsen und in Wasser zersetzt, theils in Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt. GAY-LUSSAC. Gleichung für die erste Zersetzung: $C^4H^2O^8 = 2\,CO + 2\,CO^2 + 2\,HO$. Für die zweite: $C^4H^2O^8 = 2\,CO^2 + C^2H^2O^4$. — Die Krystallwasser haltende Säure schmilzt in einer Retorte bei 98°, und entwickelt schon bei 110°, neben dem Dampfe von Wasser und Ameisensäure, ein Gemenge von Kohlenoxyd und kohlensaurem Gas im Maafsverhältniss von 5 : 6; diese Entwicklung nimmt bei 120 bis 130° bedeutend zu, und dauert fort, bis

alle Oxalsäure verschwunden ist; gegen das Ende der Arbeit wird das Verhältniss der Kohlensäure zum Kohlenoxyd etwas gröfser, wie auch das zuletzt übergehende Wasser am meisten Ameisensäure hält. Erhitzt man nicht zu heftig, so verflüchtigt sich alle Oxalsäure in zersetztem Zustande. GAY-LUSSAC. — Die Krystallwasser haltende Oxalsäure schmilzt bei 98°, ist bei 110° ruhig, entwickelt bei 126° nur eine Spur Gas, auch bei 132° nur sehr wenig, kocht bei 143° und entwickelt mit den Wasserdämpfen nur wenig Gas, welches erst bei 155 bis 160° reichlich auftritt, und, wie auch GAY-LUSSAC fand, 5 Maafs Kohlenoxydgas auf 6 M. kohlensaures hält. Die zuvor entwässerte Oxalsäure fängt erst über 165° an, sich zu zersetzen und Gas zu entwickeln; wirkt die Hitze allmälig ein, so hält es ebenfalls 5 M. Kohlenoxyd auf 6 M. Kohlensäure; aber bei raschem Erhitzen nimmt das Kohlenoxyd ab. TURNER. — vgl. DUFLOS (*Schw.* 62, 450), SCHLESINGER (*Repert.* 74, 31). — Die Zersetzungsproducte sind dieselben, man erhitze die Oxalsäure für sich in einer Retorte, oder in Berührung mit Platinschwamm oder Bimsstein; aber Zusatz von Kohlenpulver bringt in der Zersetzung eine grofse Störung hervor, REISET u. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 290). — Schon BERGMAN zeigte, dass die Oxalsäure sich beim Erhitzen unter Schmelzen und Kochen theils unzersetzt sublimirt, theils in ein Gasgemenge zersetzt, welches zur Hälfte aus kohlensaurem, zur Hälfte aus einem mit blauer Flamme brennenden Gase besteht. — Die Oxalsäure ist nicht eigentlich *brennbar*, nur dass sich das aus ihr im glühenden Tiegel entwickelte Kohlenoxydgas entflammen lässt.

3. Wässrige Oxalsäure wird durch Platinmohr, sofern dieser Sauerstoff hält, sehr langsam zu Wasser und Kohlensäure oxydirt, DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 14).

4. Die trockne Oxalsäure absorbirt trocknes *Chlorgas* und bildet damit, ohne ein Gas zu entwickeln, eine weifse Substanz, welche mit Wasser in Salzsäure und Kohlensäure zerfällt; die Krystallwasser haltende Säure zerfällt mit Chlor sogleich in Salzsäure und Kohlensäure, und zwar erzeugt 1 Maafs Chlorgas 2 M. kohlensaures. DÖBEREINER. Die trockne Verbindung ist also wohl $C^4H^2O^8Cl^2$, welche bei Wasserzusatz $4CO^2$ und $2HCl$ bildet. Auch beim Durchleiten des Chlorgases durch die wässrige Säure erhält man unter völliger Zersetzung derselben Kohlensäure und Salzsäure. ANTHON (*Repert.* 59, 342).

5. *Brom*, zu wässrigem oxalsauren Kali oder Natron gefügt, welches etwas überschüssiges Alkali hält, wirkt in der Kälte nicht ein, aber bei 40 bis 50° unter reichlicher Entwicklung von reinem kohlensauren Gas und Bildung von Brommetall. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 486; auch *J. pr. Chem.* 41, 61). $C^4K^2O^8 + 2Br = 4CO^2 + 2KBr$.

6. Durch längere Digestion mit *Salpetersäure* wird die Oxalsäure gänzlich [in Kohlensäure und Wasser] zersetzt. BERGMAN. SCHLESINGER's (*Repert.* 74, 33) neuere Behauptung, die Oxalsäure werde durch kochende Salpetersäure nicht zersetzt, ist ungegründet; allerdings erfolgt die Zersetzung nur langsam. GM.

7. Mit wässriger *unterchloriger Säure* entwickelt die Oxalsäure kohlensaures und Chlorgas; ist erstere Säure concentrirt und letztere krystallisch, so veranlasst sie unter Wärmeentwicklung heftiges Aufbrausen. BALARD.

8. Beim Erwärmen mit wässriger *Iodsäure* wird die Oxalsäure unter Bildung von Kohlensäure und Freiwerden von Iod zersetzt. H. DAVY. $5C^4H^2O^8 + 2JO^5 = 20CO^2 + 10HO + 2J$. Eben so wirkt Ueberiodsäure, doch erfolgt die Zersetzung selbst beim Kochen nur langsam. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 258). — Bei 1 Th. gewässerter Oxalsäure auf 2 Th. Iodsäure, die in 10 bis 100 Th. Wasser gelöst ist, zeigt

sich bei 10° in 20 Stunden noch keine Wirkung; bei 18 bis 20° scheidet sich in 3 bis 4 Stunden Iod aus, und die Zersetzung ist in 4 bis 5 Tagen beendigt; bei 60° beendigt sie sich schon in einigen Minuten unter lebhaftem Aufbrausen. — Auch das Licht hat grofsen Einfluss: Wenn von 2 gleichen Portionen des Gemisches bei 19° die eine 2 Stunden lang sich im Dunkeln befindet, die andere eben so lang (von 9 bis 11 Uhr) in der Sonne, so verhält sich die Menge des entwickelten kohlensauren Gases = 1 : 12; und in der kräftigeren Sonne von 11 bis 1 Uhr ist das Verhältniss = 1 : 18. Auch wird bei 10° im Sonnenlichte so viel Kohlensäure entwickelt, wie bei 25° im Tageslichte. — Auch der Platinschwamm begünstigt die Zersetzung: Ist die Temperatur so niedrig, dass das Gemisch der 2 Säuren keine Gasentwicklung zeigt, so stellt sie sich beim Hineinbringen von Platinschwamm ein. Wenn man ein Gemisch, welches Gas entwickelt, in 2 Theile theilt, und in den einen Platinschwamm bringt, so liefert dieser in derselben Zeit 25- bis 30mal soviel Gas, als der andere. Mit der Menge des Platinschwamms steigt die Gasentwicklung, aber nicht im einfachen Verhältnisse; bei 5 und bei 10 Gramm Platinschwamm verhält sich die Gasentwicklung = 3 : 4. Platinblättchen von 84 Quadratcentimeter Oberfläche verstärken nicht die Gasentwicklung; sie bedecken sich mit viel Blasen, die dadurch die weitere Einwirkung hindern. — Auch Kohle beschleunigt die Gasentwicklung, anfangs lebhaft, aber bald schwächer, so dass sich die Menge der entwickelten Kohlensäure im Ganzen nur verdoppelt zeigt. — Das Verhältniss der Oxalsäure zur Iodsäure hat keinen Einfluss auf die Schnelligkeit der Zersetzung, wenn nur letztere zur Zersetzung der erstern hinreichend ist, d. h. auf 630 Th. (5 At.) gewässerte Oxalsäure wenigstens 332 Th. (2 A.) Iodsäure. Eben so wenig Einfluss hat eine verschieden starke Verdünnung mit Wasser. — Die Zersetzung der 2 Säuren wird umgekehrt durch sehr geringe Mengen von Blausäure gehindert; selbst bei 60 bis 80°. Wenn man zur Lösung von 1 Gramm gewässerter Oxalsäure in 5 Gramm Wasser 1 Tropfen 15procentige Blausäure fügt, und dann die Lösung von 2 Gramm Iodsäure in wenig Wasser, so zeigt sich selbst in 14 Tagen keine Wirkung; dann aber ist die Blausäure erschöpft, und es scheidet sich Iod aus; denn es sind bei der Zersetzung der Oxalsäure durch Iodsäure zwei Stadien zu unterscheiden: 1. Oxydation durch die Iodsäure allein; 2. Oxydation unter Mitwirkung des hierdurch freigewordenen Iods. Die erste dieser Wirkungen ist sehr klein, und erfolgt auch bei Gegenwart von Blausäure; die zweite ist sehr stark, kann sich aber bei Gegenwart von Blausäure nicht äufsern, weil diese das freigemachte Iod sogleich in Iodcyan und Hydriod überführt, und sich letzteres bei Gegenwart von Blausäure nicht mit der Iodsäure in Wasser und Iod zersetzt. Aber bei Abwesenheit von Blausäure ist dieses der Fall, und man kann daher die Zersetzung der mit Iodsäure gemischten Oxalsäure beschleunigen, wenn man etwas Hydriod zufügt, welches etwas Iod niederschlägt, und dadurch die Wirkung 2) verstärkt. — Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium hindern die Zersetzung nicht. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 31; auch *J. pr. Chem.* 35, 13).

9. Beim Erwärmen mit *Vitriolöl* zerfällt die Oxalsäure in zurückbleibendes Wasser und in ein Gemenge von Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas zu gleichen Maafsen. DÖBEREINER. $C^4H^2O^8 = 2 HO + 2 CO + 2 CO^2$. Die trockne Oxalsäure zersetzt sich mit rauchendem Vitriolöl schon bei Mittelwärme unter lebhaftem Aufbrausen. Die gewässerte löst sich in Vitriolöl auf, und bedarf zur Zersetzung einer gelinden Erhitzung. DÖBEREINER. — Die Zersetzung der gewässerten Oxalsäure durch englisches Vitriolöl erfolgt erst bei 110 bis 115°. GAY-LUSSAC. Die trockne Säure wird durch englisches Vitriolöl bei 100° langsam, bei 110° rasch zersetzt; die gewässerte zeigt, wenn das Vitriolöl sehr überschüssig ist, bei 104° schon mäfsiges Aufbrausen. TURNER. — 1 Th. gewässerte Oxalsäure mit 10 Th. gereinigtem Vitriolöl erwärmt, fängt bei 123° an, Gas zu entwickeln, frei von Ameisensäure; das Gemisch von 1 Th. gewässerter Oxalsäure und 4 Th. Schwefelsäure von nur 1,4 spec. Gew. fängt bei 122° zu sieden an, und zeigt erst, wenn der Siedpunct durch Verdampfung von Wasser auf 134° gestiegen ist, schwache Gasentwicklung, die bei 143° lebhaft ist, und bei 155° aufhört. Das

bei 134° erhaltene Gasgemenge hält 11 Maafs Kohlenoxyd auf 12 M. Kohlensäure; das bei 155° erhaltene hält beide zu gleichen Maafsen; das Destillat hält Ameisensäure, über ½ Proc. der angewandten gewässerten Oxalsäure betragend. DUFLOS. — Beim Erhitzen von 1 Th. gewässerter Oxalsäure mit 10 Th. *Phosphorsäure* von 1,3 spec. Gew. zeigen sich ähnliche Erscheinungen; die Gasentwicklung beginnt bei 140° und hört bei 163° auf, und das Destillat hält Ameisensäure, ½ Proc. der gewässerten Oxalsäure betragend. DUFLOS.

10. Die wässrige Oxalsäure reducirt unter Kohlensäure- und Wasser-Bildung die Chromsäure zu Chromoxyd (die Vanadsäure zu Vanadoxyd, BERZELIUS) und die Hyperoxyde des Mangans, Bleis, Kobalts und Nickels zu Salzbasen, mit welchen sich der unzersetzt gebliebene Theil der Oxalsäure vereinigt. DÖBEREINER. $2\,C^4H^2O^8 + 2\,MnO^2 = C^4Mn^2O^8 + 4\,CO^2 + 4\,HO$. Vgl. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 167). — Beim Zusammenreiben von 4 Th. trockner Oxalsäure mit 21 Th. Bleihyperoxyd kommt die Masse augenblicklich ins Glühen; gewässerte Oxalsäure, mit der gleichen oder doppelten Menge Bleihyperoxyd, erhitzt sich stark unter Bildung von Wasserdämpfen, kohlensaurem Gas und kohlensaurem Bleioxyd, kommt aber nicht ins Glühen. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 8, 477; *Beiträge* 2, 39). — Ist die Oxalsäure mit Chromsäure oder einem der genannten Hyperoxyde und zugleich mit Schwefelsäure in Berührung, so zerfällt sie völlig in Kohlensäure und Wasser unter Bildung eines schwefelsauren Metalloxyds. DÖBEREINER. $C^4H^2O^8 + 2MnO^2 + 2SO^3 = 4CO^2 + 2\,HO + 2\,(MnO,SO^3)$.

11. Oxalsaures Ammoniak zersetzt sich mit wässrigem *Aetzsublimat* im Lichte in Salmiak, Kalomel und Kohlensäure. PLANCHE (*J. Pharm.* 1, 62). Wohl so: $2\,NH^3,C^4H^2O^8 + 4\,HgCl = 2\,NH^4Cl + 2\,Hg^2Cl + 4CO^2$. — Das Gemisch der gesättigten Lösungen bleibt im Dunkeln klar; im Tageslicht trübt es sich in 6 Minuten, und setzt nach 1 Stunde Kalomel ab, welches im Sonnenlichte rasch in zarten, mit Gasblasen von Kohlensäure umgebenen Flocken niederfällt. Das Filtrat hält kein Quecksilber mehr, sondern Salmiak und unzersetzt gebliebenes oxalsaures Ammoniak. PLANCHE.

12. *Goldoxyd* zersetzt sich mit wässriger Oxalsäure schnell in Gold und kohlensaures Gas. Aus wässrigem Chlorgold fällt die Oxalsäure langsam im Dunkeln, schneller im Lichte, unter Entwicklung von Kohlensäure alles Gold metallisch. PELLETIER.

13. Oxalsäure und ihre Salze fällen im Sonnenlichte aus wässrigem *Zweifach-Chlorplatin* das Metall unter Kohlensäureentwicklung. DÖBEREINER (*Schw.* 62, 94). Nach KEMP (*Repert.* 74, 236), der vielleicht die Sonne nicht einwirken liefs, erfolgt keine Fällung. — Die wässrige Lösung des *Iridsalmiaks* wird durch Oxalsäure beim Kochen nicht zersetzt, aber in der Sonne unter Entwicklung von Kohlensäure und Fällung von grauem metallischen Iridium völlig entfärbt. DÖBEREINER.

14. Sauerkleesalz zerfällt beim Erhitzen mit *Kalihydrat* in Wasserstoffgas und kohlensaures Alkali. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 73, 133). $C^4HKO^8 + 3\,(KO,HO) = 4\,(KO,CO^2) + 2\,HO + 2\,H$. — Ebenso beim Erhitzen mit *Barythydrat* in Wasserstoffgas und farbloses kohlensaures Alkali. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 123); PELOUZE u. MILLON. $C^4HKO^8 + 3\,(HO,BaO) = KO,CO^2 + 3\,(BaO,CO^2) + 2\,HO + 2\,H$.

15. Ein wasserfreies normales oxalsaures Salz liefert beim Erhitzen mit trocknem *Baryt* Kohlenoxydgas und kohlensauren Baryt. PELOUZE u. MILLON (*Ann. Pharm.* 33, 182). $C^4M^2O^8 + 2\,BaO = 2\,(BaO,CO^2) + 2\,MO + 2\,CO$.

16. *Kalium* und *Natrium* zersetzen die trockne Oxalsäure bei gelindem Erhitzen unter lebhafter Feuerentwicklung in Kohle und Alkali [und Wasserstoffgas]. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Verbindungen. Mit *Wasser.*

a. *Gewässerte Oxalsäure.* Gewöhnlich krystallisirte Oxalsäure genannt, doch ist auch die wasserfreie Oxalsäure krystallisch. — Die entwässerte Säure erhitzt sich mit Wasser; sie zieht an der Luft schnell wieder so viel Wasser an, wie ihre gewässerten Krystalle beim Erhitzen verloren hatten, RICHTER; die sublimirten Nadeln der trocknen Säure werden daher an der Luft schnell undurchsichtig, TURNER. Beim Abdampfen oder Erkälten der wässrigen Lösung schiefst immer die gewässerte Säure an. *Darstellung* (IV, 820).

Grofse wasserhelle Säulen, dem 2- u. 1-gliedrigen System angehörend. *Fig.* 95, doch können die *a*-Flächen fehlen. Spaltbar nach u und u'; i : u oder u' = 98° 30'; u : u' = 63° 5'; i : c = 129° 20'; i : f [nach hinten?] = 103° 15'; i : *a* = 107°. Die Flächen i, c und f erscheinen als Seitenflächen einer 6seitigen Säule, und die Flächen u und *a* als Zuspitzungsflächen derselben. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 119). Bisweilen herrschen auch die u-Flächen sehr vor. u : u' [wohl nach hinten] = 116° 52'; u : f = 117° 2'; i : c = 129° 20'; c : f = 127° 26'; i : f nach hinten = 103° 24'; *a* oben : *a* unten = 145° 24'; *a* : u = 140° 19'. PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 453). — Die Krystalle verlieren in einer lufthaltenden Glocke über gebranntem Kalk bei Mittelwärme in einigen Stunden kein Wasser, bei 21° jedoch oberflächlich. TURNER. Bei 100° an der Luft verlieren sie langsam alles Wasser.

			THOMSON	BÉRARD	BERZELIUS	BERGM.	RICHTER
$C^4H^2O^8$	90	71,43	77	72,7	71,5	70	69,7
4 Aq	36	28,57	23	27,3	28,5	30	30,3
$C^4H^2O^8+4Aq$	126	100,00	100	100,0	100,0	100	100,0

Oder:			PROUT	HERMANN
4 C	24	19,05	19,04	19,4
6 H	6	4,76	4,76	4,7
12 O	96	76,19	76,20	75,9
	126	100,00	100,00	100,0

b. *Wässrige Oxalsäure.* Die Krystalle der gewässerten Säure lösen sich in 8 Th. kaltem Wasser zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit von 1,045 spec. Gew. RICHTER. Sie lösen sich in 15,5 Th. Wasser von 10°, in 9,5 Th. von 13,9°, in sehr kleinen Mengen Wasser von 100°, und beim Siedpunct der Lösung, der noch weit über 100° liegt, fast nach jedem Verhältnisse, da sie auch für sich bei 104,5° in ihrem Krystallwasser zerfliefsen. TURNER. Mit Salpetersäure verunreinigte Oxalsäure löst sich schon in 2 Th. kaltem Wasser. BERZELIUS. Beim Lösen der Krystalle in Wasser wird bisweilen ein Knistern bemerkt.

Die Oxalsäure löst sich in *Salzsäure* und in verdünnter *Schwefelsäure* ohne Zersetzung. BERGMAN.

Oxalsaure Salze, Oxalates. Die Oxalsäure ist eine der stärksten Säuren, und übertrifft in ihrer Affinität zu gewissen Salzbasen, wie zu Kalk, selbst die stärksten Mineralsäuren. Bei der Destillation von Kochsalz mit wässriger Oxalsäure geht viel Salzsäure über. BERTHOLLET (*Statique chim.* 1, 271). Trocknes Kochsalz oder Chlorcalcium, mit gewässerter Oxalsäure innig gemengt, entwickelt beim Erhitzen alle Salzsäure, so

dass nach dem Glühen kohlensaures Natron oder Kalk bleibt. A. Th. Wood (*Phil. Mag. J.* 5, 445). vgl. Kobell (*J. pr. Chem.* 14, 379). Die Oxalsäure zersetzt wässriges salzsaures oder salpetersaures Natron, indem saures oxalsaures Natron anschiefst. Döbereiner (*J. pr. Chem.* 15, 317). — Die Lösung der trocknen Oxalsäure in absolutem Weingeist zersetzt nicht kohlensaures Kali oder Kalk, dagegen kohlensauren Baryt, Strontian und Bittererde; auch fällt sie den in absolutem Weingeist gelösten salpetersauren Kalk. Pelouze.

Die *normalen* oxalsauren Salze sind in ihrem trockensten Zustande, der sich jedoch nicht bei allen erhalten lässt, $= C^4M^2O^8$; die *sauren* sind $= C^4HMO^8$; die *übersauren* $= C^4HMO^8,C^4H^2O^8$; aufserdem gibt es noch einige basische Salze. Schreibt man die Oxalsäure $= C^2HO^4$, so sind die normalen Salze $= C^2MO^4$, die sauren $= C^2MO^4, C^2HO^4$, und die übersauren $= C^2MO^4,3C^2HO^4$, und sie werden hiernach als *einfach*, *zweifach* und *vierfach* oxalsaure Salze unterschieden. Bei der im Handbuche angenommenen Formel $C^4H^2O^8$ hätte man sie als halb-, einfach- und zweifach-saure zu unterscheiden, was jedoch unterlassen wird, um keine Sprachverwirrung herbeizuführen. — Dulong betrachtet die trocknen normalen Salze (C^2MO^4 oder $C^4M^2O^8$) gleichsam als Verbindungen von Metall mit Kohlensäure.

Bei abgehaltener Luft bis zum gelinden Glühen erhitzt, zerfallen die trocknen normalen Salze der fixen Alkalien in Kohlenoxydgas und kohlensaures Alkali, und die der Erden und derjenigen schweren Metalloxyde, welche den Sauerstoff fester gebunden enthalten, wie Manganoxydul, in ein Gemenge von Kohlenoxyd- und kohlensaurem Gas zu gleichen Maafsen und in zurückbleibendes Oxyd; und die vieler andern schweren Metalloxyde in kohlensaures Gas und zurückbleibendes Metall; beim Blei erfolgt unter Entwicklung von 3 Maafs Kohlensäure auf 1 Kohlenoxyd theilweise Reduction. $C^4K^2O^8 = 2CO + 2(KO,CO^2)$. — $C^4Mg^2O^8 = 2CO + 2CO^2 + 2MgO$. — $C^4Cu^2O^8 = 4CO^2 + 2Cu$. — $C^4Pb^2O^8 = CO + 3CO^2 + Pb^2O$. — Die Salze des Quecksilbers, Silbers und Platins zeigen bei dieser Zersetzung eine schwache Verpuffung. — Die oxalsauren Salze lassen bei diesem Erhitzen im Verschlossenen keine oder nur höchst wenig Kohle, und unterscheiden sich hierdurch von den übrigen Salzen der organischen Säuren. Die sehr geringe Menge von Kohle, welche die oxalsauren Salze der Erden und fixen Alkalien öfters zurücklassen, wodurch der Rückstand graulich gefärbt, oder wodurch wenigstens während des Glühens eine rasch vorübergehende graue oder braune Färbung bewirkt wird, leitet Berzelius (*Lehrb.*) von organischen Unreinigkeiten ab, H. Rose (*Pogg.* 9, 26) davon, dass etwas noch vorhandenes Wasser zersetzt werde [was aber den umgekehrten Erfolg haben müsste, da dann noch der Sauerstoff des Wassers zur Verbrennung des Kohlenstoffs beiträgt]. — In den oxalsauren Salzen zeigt die Säure viele der oben angeführten Zersetzungen der freien Oxalsäure. Sie entwickeln beim Erhitzen mit Vitriolöl Kohlenoxyd und Kohlensäure zu gleichen Maafsen. In Wasser gelöste oxalsaure Alkalien werden durch Platinmohr in kohlensaure verwandelt. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 14). Beim Kochen mit wässrigem Chlorgold fällen sie metallisches Gold. — Kalium zersetzt mehrere trockne Salze unter lebhafter Explosion.

Die meisten normalen oxalsauren Salze lösen sich nicht in Wasser, wenige in wässriger Oxalsäure und wässrigem Salmiak, alle in verdünnter Salpetersäure, jedoch schwieriger, als die meisten an-

dern nicht in Wasser löslichen organisch sauren Salze. Die in Wasser gelösten Salze fällen, falls nicht eine starke Mineralsäure bedeutend vorwaltet, alle gelöste Kalksalze, selbst den Gyps, und der Niederschlag zeigt sich nicht in Essigsäure oder Salmiak löslich.

Oxalsaures Ammoniak — a. *Normal*. 1. Man neutralisirt die Säure durch ätzendes oder kohlensaures Ammoniak. — 2. Man zersetzt oxalsaures Bleioxyd durch Hydrothion-Ammoniak, welches man durch Fällung des wässrigen Schwefelbaryums mittelst kohlensauren Ammoniaks und Destillation des Filtrats dargestellt hat. LIEBIG (*N. Tr.* 18, 2, 260). — Büschelförmig vereinigte lange Säulen des 2- u. 2-gliedrigen Systems. Fig. 78; ohne deutlichen Blätterdurchgang. p : u' oder u = 90°; p : i = 143° 30'; i : i = 107°; i : t = 126° 30'; u' : u = 104° 6'; u' : m = 142° 3'; u' : t = 127° 57'; u : Fläche über m = 121°. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 374). vgl. PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 453). — Bei Mittelwärme nur sehr wenig verdunstend. FARADAY (*Pogg.* 19, 552). Vom Geschmack des Salmiaks.

	Getrocknet		BERZELIUS	BÉRARD	THOMSON
2 NH^3	34	27,42	26,88	27,66	25,55
C^4O^6	72	58,06	59,37	72,34	74,45
2 HO	18	14,52	13,75		
$C^4(2NH^4)O^8$	124	100,00	100,00	100,00	100,00

	Krystallisirt		BERZELIUS	BÉRARD
2 NH^3	34	23,94	87,4	87
C^4O^6	72	50,71		
4 HO	36	25,35	12,6	13
$C^4(2NH^4)O^8+2Aq$	142	100,00	100,0	100

Die Krystalle verwittern beim Erwärmen unter Verlust von 2 At. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt der trockne Rückstand, unter theilweiser Schmelzung, und höchstens eine Spur Kohle lassend, theils in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, theils in Oxamid und Wasser, theils liefert er auch Blausäure, und, wenn man die Destillation zur rechten Zeit unterbricht, im Rückstande auch Oxaminsäure. Wohl nach folgenden Gleichungen: $C^4N^2H^8O^8 = 2CO + 2CO^2 + 2NH^3 + 2HO$. — $C^4N^2H^8O^8 = C^4N^2H^4O^4$ (Oxamid) + 4HO. — $C^4N^2H^8O^8 = 2CO^2 + C^2NH + NH^3 + 4HO$. Wegen der Oxaminsäure s. saures oxalsaures Ammoniak. — Das Salz sublimirt sich nur einem geringen Theile nach unzersetzt [oder vielmehr als Oxamid], und liefert vorzüglich kohlensaures Ammoniak, BERGMAN, nebst Kohlenoxydgas und Wasser, BERZELIUS. Es liefert bei behutsamem Erhitzen kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxydgas, frei von kohlensaurem Gas. MITCHELL (*Sill. amer. J.* 25, 344). — Erhält man die Hitze bei 220°, so zerfällt das Salz ohne alle Bildung von Oxamid, blofs in Kohlenoxyd und kohlensaures Ammoniak. MALAGUTI (*Compt. rend.* 22, 852). Das an oxalsaures Ceroxydul oder Manganoxydul gebundene oxalsaure Ammoniak liefert in der Hitze, aufser Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, auch Blausäure. DÖBEREINER (*Repert.* 15, 425). — Das trockne Salz kommt nur da ins Schmelzen und Kochen, wo es von den heifsen Stellen der Retorte berührt wird, entwickelt zuerst Ammoniak, dann ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure (anfangs mit vorherrschendem Kohlenoxyd, weil viel Kohlensäure an das Ammoniak tritt, später zu gleichen Maafsen, und zuletzt mit Cyangas [Blausäuredampf?] gemengt), hierauf kohlensaures Ammoniak und 4 bis 5 Proc. Oxamid, die sich theils sublimiren, theils in das wässrige Destillat übergehen, so dass das Oxamid darin in weifsen Flocken umherschwimmt; es bleibt eine Spur Kohle. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 44, 129; auch *J. Chim. méd.* 6, 401; auch *Schw.* 61, 82; auch *Pogg.* 19, 474). Es bildet sich hierbei immer auch Oxamin-

säure, weil sich der Rückstand durch Entweichen von Ammoniak zum Theil in saures oxalsaures Ammoniak verwandelt. BALARD. — Schon beim Lösen in heifsem Wasser wird das Salz durch Verflüchtigung von Ammoniak Lackmus röthend. EMMETT. In Wasser gelöst, zerfällt das Salz im Kreise der Volta'schen Säule in Kohlensäure am +Pol und in Ammoniak und Wasserstoff am —Pol. DANIELL (*Ann. Pharm.* 36, 35). $C^4N^2H^8O^8 = 4CO^2 + 2NH^3 + 2H$. Die wässrige Lösung, $\frac{1}{2}$ Jahr dem Lichte ausgesetzt, wird alkalisch. HORST (*Br. Arch.* 4, 257). Beim Erhitzen mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Vitriolöl zerfällt das Salz in Kohlenoxyd und Kohlensäure zu gleichen Maafsen und in schwefelsaures Ammoniak. GALL (*Phil. Mag. J* 6, 232). Hiermit widerlegt GALL die Angabe MITCHELL's (*Sill. amer. J.* 25, 344), nach welcher sich hierbei Kohlenoxydgas, frei von kohlensaurem Gas, nebst kohlensaurem Ammoniak verflüchtigen und concentrirte Schwefelsäure zurückbleiben soll. — Das Salz löst sich in ungefähr 20 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist.

b. *Saures.* Lässt sich aus der wässrigen Lösung des normalen Salzes durch Oxal-, Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure krystallisch niederschlagen. Liefert Krystalle des 2- u. 2-gliedrigen Systems. Fig. 68, aber meistens ohne y-Fläche, und dagegen mit m-Fläche. p : i = 150° 47′; p ; t oder m = 90°; u : m = 155° 37′; u : t = 114° 23′; i : t = 119° 13′. PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 453). — Das Salz schmeckt sauer, röthet Lackmus, und löst sich weniger in Wasser, als das normale.

	Entwässert		BÉRARD		Krystallisirt		BÉRARD
NH^3	17	15,89	16,05	NH^3	17	13,60	14,00
C^4O^6	72	67,29	83,95	C^4O^6	72	57,60	58,72
2 HO	18	16,82		4HO	36	28,80	27,28
$C^4(H,NH^4)O^8$	107	100,00	100,00	+2Aq	125	100,00	100,00

Bei der trocknen Destillation entwickelt das krystallisirte Salz zuerst Wasser, dann Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas, viel Ameisensäure und Oxamid, später kohlensaures und blausaures Ammoniak, und wenn man jetzt die Erhitzung unterbricht, so besteht der Rückstand aus Oxaminsäure, $C^4NH^3O^6$. BALARD. Die Krystalle verwittern bei schwachem Erwärmen durch Wasserverlust, und kommen dabei bisweilen in wässrigen Fluss. Bei stärkerem Erhitzen wird die erstarrte Masse dickflüssig, hierauf unter einer bei 220 bis 230° anfangenden, mit starkem Aufblähen verknüpften Zersetzung teigartig, entwickelt ein Gemenge von Kohlensäure und weniger Kohlenoxydgas und gibt zugleich ein Destillat, welches viel Ameisensäure hält, und ein geringes Sublimat von Oxamid. Wenn bei steigender Hitze die Gasentwicklung aufhört, so bildet sich eine gelbe bittere Materie, und es entwickelt sich blausaures und kohlensaures Ammoniak, welches mit dem anfangs übergegangenen sauren Destillate aufbraust. Unterbricht man jetzt den Process, so bleibt in der Retorte eine porose blassgelbe, oder nach zu starkem Erhitzen braune Masse von Oxaminsäure, welcher etwas Oxamid und unverändertes saures oxalsaures Ammoniak beigemengt sein kann. Das trockne Salz, $C^4NH^5O^8$, zerfällt in $C^4NH^3O^6$ und 2HO. BALARD (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 93; auch *Ann. Pharm.* 42, 196; auch *J. pr. Chem.* 25, 84).

c. *Uebersaures.* Krystallisirt aus der wässrigen Lösung von gleichen Theilen gewässerter Oxalsäure und krystallisirtem sauren oxalsauren Ammoniak. Hat die Krystallgestalt und Zusammensetzung des entsprechenden Kalisalzes. GRAHAM. Es zeigt sich nur ein sehr geringer Unterschied der Winkel. PREVOSTAYE. — Die Krystalle verwit-

tern bei 100° unter Verlust von 15,4 Proc. (4 At.) Wasser. Sie lösen sich leicht in heifsem Wasser. RABOURDIN (*N. J. Pharm.* 6, 187).

	Bei 100° getrocknet		RABOURDIN		Krystallisirt		RABOURD.
8 C	48	24,36	24,18	8 C	48	20,60	20,44
N	14	7,11	7,32	N	14	6,01	5,99
7 H	7	3,55	3,61	11 H	11	4,72	4,69
16 O	128	64,98	64,89	20 O	160	68,67	68,88
$C^4(H,NH^4)O^8,C^4H^2O^8$	197	100,00	100,00	+4Aq	233	100,00	100,00

Oxalsaures Kali. — a. *Normal.* — Man fügt zu mit Wasser erhitztem Sauerkleesalz kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, filtrirt und erkältet zum Krystallisiren. Die Krystalle sind nach WENZEL rhombische und 6- und mehrseitige Säulen, mit 2 Flächen schief zugeschärft; nach PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 453), wo ihre Abbildung nachzusehen ist, gehören sie dem 2- u. 1-gliedrigen System an, und zeigen eine verwickelte Form. Die Krystalle schmecken kühlend bitter, und verwittern in der Wärme. BERGMAN. Sie halten 2 At. Wasser; bei 100° werden sie schnell undurchsichtig, verlieren jedoch das Wasser nicht völlig, aber wohl bei 160°; an feuchter Luft nimmt der trockne Rückstand wieder 10,63 Proc. Wasser auf. GRAHAM. Da BÉRARD viel mehr Wasser in den Krystallen fand, so sind zweierlei Arten zu unterscheiden. — Das trockne Salz lässt beim Glühen kohlensaures Kali; mit gleichviel Antimonpulver im verschlossenen Tiegel 10 Minuten lang im Essenfeuer geglüht, lässt es Kalium-haltendes Antimon. SERULLAS. Die Krystalle lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser. THOMSON.

	Entwässert		F. C. VOGEL	THOMSON
2 KO	94,4	56,73	55,78	55,13
C^4O^6	72	43,27	44,22	44,87
$C^4K^2O^8$	166,4	100,00	100,00	100,00

	Krystalle von GRAHAM			Krystalle von BÉRARD		BÉRARD
2 KO	94,4	51,19	2 KO	94,4	42,83	42,12
C^4O^6	72	39,05	C^4O^6	72	32,67	32,46
2 HO	18	9,76	6 HO	54	24,50	25,42
$C^4K^2O^8+2Aq$	184,4	100,00	+ 6Aq	220,4	100,00	100,00

b. *Saures.* — *Sauerkleesalz, Sal Acetosellae, Oxalium.* Wird aus dem Safte der *Oxalis*- und *Rumex*-Arten durch Abdampfen, Klären, Krystallisiren und Umkrystallisiren erhalten, oder aus der durch Behandlung von Zucker und Syrup mit Salpetersäure erzeugten Oxalsäure durch theilweise Sättigung mit kohlensaurem Kali. — Die wasserhaltenden, luftbeständigen, sauer und bitterlich schmekkenden Krystalle gehören dem 2- und 1-gliedrigen System an. *Fig.* 114, die Kante zwischen *a* und *a* durch die i-Fläche abgestumpft. i : t = 133° 26'; i : m = 90°; i : u = 132°; i : *a* = 130° 35'; u : *a* = 127° 50'; u : m = 103° 38'; t : m = 90°. PREVOSTAYE. — Die Krystalle liefern bei der trocknen Destillation 1 Proc. weifses saures Sublimat [trockne Oxalsäure?] und 31 Proc. farbloses Wasser, welches Oxalsäure (wenig Oxalsäure und viel Ameisensäure, DÖBEREINER, *Schw.* 63, 232) hält, und lassen 33,3 Proc. hellgrauen Rückstand, neben kohlensaurem Kali 0,4 Proc. Kohle haltend. WIEGLEB. Das mit Weinstein verfälschte Sauerkleesalz lässt viel Kohle. Auch schwärzt sich ein solches nach DUMAS beim Erhitzen mit Vitriolöl und entwickelt schweflige

Säure. — Die Krystalle lösen sich wenig in kaltem, in 14 Th. kochendem Wasser, und in 34 Th. kochendem Weingeist. Wenzel. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten wässrigen Lösung = 1,014.

	Krystallisirt		Graham	F. C. Vogel
KO	47,2	32,28	32,23	31,44
C^4O^6	72	49,25	49,38	55,93
3 HO	27	18,47	18,39	12,63
C^4HKO^8+2Aq	146,2	100,00	100,00	100,00

c. *Uebersaures.* — Von Savary und Wiegleb entdeckt, von Wollaston (*Phil. Transact.* 1808, 99) genauer untersucht. — Kommt nach Bérard im Handel statt des Sauerkleesalzes vor [wenn dieses aus Oxalsäure und kohlensaurem Kali dargestellt wurde]. — Fällt bei Zusatz von Oxal-, Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure zu der gesättigten wässrigen Lösung des normalen oder sauren oxalsauren Kalis krystallisch nieder; auch entsteht es beim Zusammenbringen von wässrigem Chlorkalium mit Oxalsäure. — Sehr saure Nadeln. Wiegleb. Complicirte, oft sehr grofse Krystalle des 1- und 1-gliedrigen Systems. Prevostaye (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 453). Daselbst ist die Figur nebst Winkelangaben nachzusehen. — Die Krystalle verlieren bei 128° 13,43 Proc. (4 At.) Wasser. Berzelius. Der Rückstand entwickelt bei weiterem Erhitzen den einen Theil der Oxalsäure unzersetzt, den andern in zersetzter Gestalt, und lässt kohlensaures Kali. Das von 3 Th. Salz zurückbleibende kohlensaure Kali neutralisirt genau 1 Th. unzersetztes Salz. Wollaston. — Das Salz löst sich in Wasser noch weniger, als das Salz b.

	Trocken			Krystallisirt		Bérard
KO	47,2	21,63	KO	47,2	18,57	18,95
2 C^4O^6	144	65,99	2 C^4O^6	144	56,65	57,64
3 HO	27	12,38	3 HO	27	10,62	23,41
			4 Aq	36	14,16	
$C^4HKO^8,C^4H^2O^8$	218,2	100,00	+4Aq	254,2	100,00	100,00

Oxalsaures Kali-Ammoniak. — 146,2 Th. [1 At.] Sauerkleesalz bilden mit 19 Th. [17 Th. = 1 At.] Ammoniak lange luftbeständige Nadeln. Wenzel.

Oxalsaures Natron. — a. *Normales.* — Durch Neutralisiren von 1 Th. gewässerter Oxalsäure mit 2 Th. 10-fach gewässertem kohlensauren Natron. Kleine luftbeständige Krystallkörner, Veilchen grünend, von geringem Geschmack, durch stärkere Säuren in das saure Salz verwandelbar, sehr wenig in Wasser, nicht in Weingeist löslich. Bergman. Diese Krystallkörner lassen beim Glühen 79,01 kohlensaures Natron, sind also wasserfrei, Graham. Bérard, welcher in den Krystallen blofs 41,08, und Thomson, welcher blofs 36,37 Proc. Natron fand, scheinen ein gewässertes krystallisirtes Salz untersucht zu haben.

	Krystallisirt		Graham
2 NaO	62,4	46,43	46,33
C^4O^6	72	53,57	
$C^4Na^2O^8$	134,4	100,00	

b. *Saures.* — Man neutralisirt eine gewisse Menge Oxalsäure durch kohlensaures Natron unter Erhitzen mit Wasser, und fügt dazu noch eine gleiche Menge Säure. — Die Krystalle röthen Lackmus. Sie verlieren im Vacuum über Vitriolöl blofs etwas über

1 Proc., aber nahe bei 160° 14,64 Proc. (etwas über 2 At.) Wasser, und lassen beim Glühen 40,67 kohlensaures Natron, GRAHAM; 40,9 Proc., BÉRARD.

	Krystallisirt		BÉRARD	GRAHAM
NaO	31,2	23,96	23,99	23,84
C^4O^6	72	55,30	57,90	
HO	9	6,91	18,11	
2 Aq	18	13,83		
C^4HNaO^8+2Aq	130,2	100,00	100,00	

Oxalsaures Natron-Kali. — Sauerkleesalz, mit Natron neutralisirt, liefert dem Alaun ähnliche, nicht zerfliefsende, leicht in Wasser lösliche, und dann auswitternde Krystalle. WENZEL.

Oxalsaures Lithon. — a. *Normales.* — Krystallisirt schwierig in kleinen undurchsichtigen Warzen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. — b. *Saures.* — Durchsichtige Krystallkörner, etwas weniger löslich. C. GMELIN.

Oxalsaurer Baryt. — a. *Normaler.* — Fällt beim Vermischen von Oxalsäure mit überschüssigem Barytwasser, oder von normal oxalsaurem Kali mit einem in Wasser gelösten Barytsalze als ein weifses geschmackloses Pulver nieder. Dieses lässt sich durch Erhitzen über 100° nicht entwässern, und liefert bei der trocknen Destillation Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, ein Kohlenwasserstoffgas und ein brenzliches Oel, und lässt mit Kohle gemengten kohlensauren Baryt. DULONG. — Es löst sich in 200 Th. kaltem und in eben so viel heifsem Wasser. BUCHOLZ (*Taschenb.* 1818, 188). — Es löst sich viel leichter in kaltem wässrigen Salmiak. BRETT (*Phil. Mag. J.* 10, 95), WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 315).

			BÉRARD	THOMSON	GRAHAM
2 BaO	153,2	63,00	62,17	58,84	62
C^4O^6	72	29,60	37,83	41,16	38
2 HO	18	7,40			
$C^4Ba^2O^8+2Aq$	243,2	100,00	100,00	100,00	100

b. *Saurer.* — Kocht man kohlen-, salz- oder salpeter-sauren Baryt mit überschüssiger wässriger Oxalsäure, so schiefsen beim Erkalten des Filtrats durchsichtige Krystalle an, welche sich beim Kochen mit Wasser in ungelöst bleibendes Salz a und in eine saure Flüssigkeit zersetzen, aus welcher beim Erkalten wieder Krystalle des Salzes b anschiefsen BERGMAN. Concentrirtes Chlorbaryum liefert mit Oxalsäure Nadeln, verdünntes bleibt klar. GM. 100 Th. des mittelst kohlensauren Baryts erhaltenen Salzes mit Wasser gekocht, theilen diesem eben so viel Oxalsäure mit, wie in dem ungelöst bleibenden normalen Salze enthalten ist. Beim Glühen des sauren Salzes finden sich darin 45 Proc. Baryt. BÉRARD. — Wenn man kohlensauren Baryt mit überschüssiger Oxalsäure behandelt, und das gebildete Salz auch nur mit kaltem Wasser wäscht, bis es seinen sauren Geschmack verloren hat, so gibt es beim Glühen 59,82 Proc. Baryt, also nicht viel mehr, als das normale Salz. Also ist das Salz normales, dem nur ein wenig freie Oxalsäure anhängt; auch durch Digestion des normalen Salzes mit Oxalsäure lässt sich kein saures darstellen; demnach scheint es ein solches nicht zu geben. GRAHAM.

	Krystallisirt		Bérard
BaO	76,6	43,62	45
C^4O^6	72	41,00	
3 HO	27	15,38	
C^4HBaO^8+2Aq	175,6	100,00	

Oxalsaurer Strontian. — a. *Normaler.* — Durch Fällen des salpetersauren Strontians mit normalem oxalsauren Kali. Weifses, geschmackloses Pulver. Hope. — Hält, über 100° erhitzt, noch Wasser zurück, und liefert in stärkerer Hitze dieselben Producte, wie das Barytsalz. Dulong. — Löst sich in 1920 Th. kochendem Wasser. Hope. Löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem wässrigen salzsauren und noch leichter in salpetersaurem Ammoniak. Brett.

	Lufttrocken		Bérard	Vauquelin	Thomson
2 SrO	104	53,61	54,46	59,5	60,23
C^4O^6	72	37,11			
2 HO	18	9,28			
$C^4Sr^2O^8+2Aq$	194	100,00			

b. *Saurer.* Thomson erhielt ein Salz, welches 43,1 Proc. Strontian hielt. Nach Bérard löst sich das Salz a nur sehr wenig in wässriger Oxalsäure. — Oxalsäure und Sauerkleesalz erzeugen mit wässrigem salpetersaurem Strontian auch bei ziemlich starker Verdünnung einen krystallisch pulverigen Niederschlag, von welchem nicht entschieden ist, ob er das normale Salz ist, oder das saure.

Oxalsaurer Kalk. — Findet sich in den (IV, 819) genannten Pflanzen- und Thier-Theilen. — Er fällt überall nieder, wo im gelösten Zustande Kalk in irgend einer Verbindung mit Oxalsäure zusammentrifft, wofern kein Ueberschuss einer starken Mineralsäure und keine Alaunerde, Chromoxyd oder Eisenoxyd vorhanden ist. — Weifses, geschmackloses Pulver, nach Bergman in der Siedhitze Veilchen grünend; oder klare Krystalle, wie sie Fourcroy (*Crell Ann.* 1794, 1, 460) beim Abdampfen der salpetersauren Lösung erhielt. In Pflanzen- und Thier-Theilen erkennt man mittelst des Mikroskops Krystalle des Salzes, durch die Verbindung der quadratischen Säule mit einem Quadratoktaeder gebildet. *Fig.* 29. Bald ist das Quadratoktaeder das primäre (e : e über dem Scheitel = 46° 28′), bald ist es ein stumpfes (e : e über dem Scheitel = 119° 34′). K. Schmidt. (Raspail beschreibt dieselben Krystalle als rechtwinklige Säulen mit 4 auf die Seitenkanten mit einem Winkel von 162° 20′ bis 162° 55′ gesetzten Flächen zugespitzt.) — Erzeugt man oxalsauren Kalk durch doppelte Affinität, so erhält man selbst bei grofser Verdünnung ein aus höchst kleinen unmessbaren Krystallen bestehendes Pulver; aber die Lösung des oxalsauren Kalks in Salzsäure, bei 30 bis 40° verdunstet, liefert neben, dem Gallenfett ähnlichen, grofsen rhombischen Tafeln (Winkel des Rhombus = 79° 33′), die vielleicht ein gewässertes saures Salz sind, am Rande des Uhrglases Krystalle von *Fig.* 29, wobei e : e über dem Scheitel = 119° 30′. Die rhombischen Tafeln zerfallen beim Verdunsten in einen Trümmerhaufen zahlreicher Quadratoktaeder. K. Schmidt (*Ann. Pharm.* 61, 304). — Auf und zwischen metastatischen Kalkspathkrystallen aus Ungarn fanden sich, nach Art des Bleivitriols stark glänzende, Krystalle, welche von Sandall als gewässerter oxalsaurer Kalk, $C^4Ca^2O^8,2Aq$, erkannt wurden. Sie haben 1,833 spec. Gewicht, sind sehr spröde, von muschligem Bruche und weicher als Kalkspath. Ihre Grundform ist eine schiefe rhombische Säule, *Fig.* 81; spaltbar nach i, u und t. Sie zeigen aber aufserdem die Flächen *a*, a, f, t, eine Fläche, welche die Seitenkanten zwischen t und u abstumpft, und die Fläche

x. i : α = 127° 25′; i : a = 143° 4′; i : f nach hinten = 109° 28′; i : t = 90°; α : a = 143° 18′; α : t = 142° 36′; a : u = 142° 15′; u′ : u = 100° 36′; u : t = 129° 42′. Häufige Zwillingskrystalle. BROOKE (*Phil. Mag. J.* 16, 449). — [Lassen sich auch die Krystallbeschreibungen von RASPAIL und SCHMIDT leicht zusammenreimen, wenn man RASPAIL's rectanguläre Säule als eine quadratische nimmt, so ist doch die von BROOKE beschriebene Form ganz abweichend, vielleicht wegen eines verschiedenen Wassergehalts.]

Ueber 100° getrocknet			F. C. VOGEL
2 CaO	56	43,75	43,75
C^4O^6	72	56,25	56,25
$C^4Ca^2O^8$	128	100,00	100,00

Bei 100° getrocknet			F. C. VOGEL	BÉRARD	THOMSON
2 CaO	56	38,35	38,5	38	37,5
C^4O^6	72	49,32	49,5	62	62,5
2 HO	18	12,33	12,0		
$C^4Ca^2O^8+2Aq$	146	100,00	100,0	100	100,0

Bei 38° getrocknet			THOMSON
2 CaO	56	34,15	33,98
C^4O^6	72	43,90	43,69
4 HO	36	21,95	22,33
$C^4Ca^2O^8+4Aq$	164	100,00	100,00

Auch nach GRAHAM ist das bei gelinder Wärme getrocknete Salz $= C^4Ca^2O^8 + 4Aq$; es verliert nach Demselben hiervon bei 100° in 2 Tagen 13,27 und in 6 Tagen 15,25 Proc., also doch mehr als 2 At. Ueber 100° verliert das Salz die letzten 2 At. Wasser, zieht sie aber an der Luft wieder an. F. C. VOGEL. — Nach dem Trocknen bei 150° zeigt es sich bei der geringsten Berührung so elektrisch, dass es aus den Gefäfsen geworfen wird, und behält diese Eigenschaft auch nach dem Erkalten, bis es wieder Wasser angezogen hat. BERZELIUS. — Das bei 100° getrocknete Kalksalz liefert nach DULONG bei der trocknen Destillation dieselben Producte, wie das Barytsalz; nach Andern, wie BERZELIUS, zerfällt es in Wasser, Kohlenoxyd und kohlensauren Kalk. — Kalium oder Natrium, mit dem Salze bis zu ihrem Schmelzpunct erhitzt, bilden unter schwacher Feuerentwicklung Alkali und Kohle. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches*). — Concentrirte Kalilauge entzieht dem Kalke die Oxalsäure, während umgekehrt der Kalk aus verdünntem oxalsauren Kali den Kalk aufnimmt. K. SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 61, 304). Also wie bei Kalk, Kohlensäure und Kali (I, 124). — Beim Kochen mit kohlensaurem Kali [oder Natron] erfolgt allmälig vollständige Zersetzung in kohlensauren Kalk und oxalsaures Kali. SCHEELE. — Die Lösung des oxalsauren Kalks in Salpetersäure liefert beim Abdampfen Krystalle von Oxalsäure. BRACONNOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 17, 353).

Der oxalsaure Kalk löst sich nicht in Wasser, wässrigem Salmiak, SCHEELE (selbst nicht beim Kochen, BRETT, HÜNEFELD, WACKENRODER) und wässriger Essigsäure, SCHEELE. Er löst sich nicht, SCHEELE, MORETTI, oder nur höchst wenig, BÉRARD, in wässriger Oxalsäure; wenig in wässriger Milchsäure, CAP u. HENRY; ziemlich leicht in wässriger Salz- oder Salpeter-Säure, daraus durch ätzendes und durch oxalsaures Ammoniak oder Kali fällbar. Auch Chlormangan macht den oxalsauren Kalk ein wenig in Wasser löslich. TURNER (*Pogg.* 19, 148).

Oxalsaurer Kalk mit Chlorcalcium. — Die gesättigte Lösung des oxalsauren Kalks in warmer concentrirter Salzsäure liefert beim Erkalten Krystalle, welche so oft zwischen Fliefspapier ausgepresst werden, bis sie nicht mehr sauer reagiren. Sie sind luftbeständig, verlieren im trocknen Luftstrome bei 100° 23,9 und bei 130° 34,35 Proc. (10 At.) Wasser; hierauf zwischen 130 und 200° nur Spuren, dann bei allmäligem Erhitzen von 200 auf 250°, bis nichts mehr entweicht, im Ganzen 34,22 Proc. (14 At.) Wasser. Die hierbei undurchsichtig gewordenen Krystalle nehmen aus der Luft wieder Wasser auf, ohne zu zerfliefsen, und lösen sich in Salzsäure ohne Aufbrausen auf, also bewirkte diese Erhitzung keine Zersetzung. Bei der Behandlung mit, selbst der kleinsten Menge, Wasser zerfallen aber die Krystalle sogleich in sich lösendes Chlorcalcium und zurückbleibenden oxalsauren Kalk. FRITZSCHE (*Pogg.* 28, 121).

	Krystallisirt		FRITZSCHE
$C^4Ca^2O^8$	128	35,09	35,27
2 CaCl	110,8	30,37	30,35
14 Aq	126	34,54	34,38
$C^4Ca^2O^6,2CaCl+14Aq$	364,8	100,00	100,00

Oxalsaure Bittererde. — Die Bittererde entzieht den löslichen Alkalien die Oxalsäure. BERGMAN. Man digerirt kohlensaure Bittererde mit wässriger Oxalsäure, oder fällt ein wässriges Bittererdesalz durch normal oxalsaures Kali. Letzteres Gemisch setzt in der Ruhe erst nach längerer Zeit die oxalsaure Bittererde ab, aber bei starkem Schütteln in wenigen Secunden. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 70, 431) Aus einem wässrigen Gemisch von schwefel- oder salz-saurer Bittererde und Sauerkleesalz scheidet sich dieselbe Verbindung ab, und in der Flüssigkeit bleibt übersaures oxalsaures Kali. GRAHAM. — Weifses Pulver. Das lufttrockne Salz, welches 4 At. Wasser hält, verliert bei mehrtägigem Trocknen im Wasserbade blofs 2,32 und bei 148° im Ganzen blofs 3,42 Proc. Wasser, und es scheint der Rest ohne Zersetzung des Salzes nicht völlig ausgetrieben werden zu können. GRAHAM. — Beim Glühen lässt das Salz Bittererde, frei von Kohle. BERGMAN. — Das Salz löst sich nur äufserst wenig in Wasser, und wird bei Zusatz von Oxalsäure nach BÉRARD kaum, nach GRAHAM nicht darin löslicher.

			BÉRARD	GRAHAM	THOMSON
2 MgO	40	27,03	27,35	27,59	26,32
C^4O^6	72	48,65			
4 HO	36	24,32			
$C^4Mg^2O^8+4Aq$	148	100,00			

BÉRARD untersuchte das bei 100° getrocknete, GRAHAM das lufttrockne Salz.

Oxalsaures Bittererde-Ammoniak. — a. *Mit vorherrschendem Ammoniaksalz.* — Man sättigt concentrirtes normal oxalsaures Ammoniak unter längerem Kochen mit oxalsaurer Bittererde, oder eben so saures oxalsaures Ammoniak mit Bittererde (wobei sich oxalsaure Bittererde ausscheidet), und filtrirt heifs. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Doppelsalz in milchweifsen Warzen ab, welche an der Luft verwittern, und sich in kaltem und heifsem Wasser lösen, jedoch unter einiger, durch oxalsaure Bittererde hervorgebrachter Trübung. G. A. KAYSER (*Pogg.* 60, 143).

	Krystallisirt		KAYSER
5 NH^3	85	21,14	21,59
MgO	20	4,98	4,02
3 C^4O^6	216	53,73	53,11
9 HO	81	20,15	
$2[C^4(2NH^4)O^8]+C^4(Mg,NH^4)O^8+4Aq$	402	100,00	

KAYSER nimmt im Salze an: 6 NH^3, 1 MgO, 7 C^2O^3 und 10 Aq.

b. *Mit vorwaltendem Bittererdesalz.* Ein wässriges Gemisch von salzsaurer Bittererde und normal oxalsaurem Ammoniak bleibt einige Zeit klar, setzt jedoch, wenn es concentrirt ist, nach einigen Stunden, wenn es verdünnt ist, nach Tagen und Wochen das Doppelsalz als eine weifse, schwach durchscheinende, geschmacklose Krystallrinde ab, welche mehr als 480 Th. Wasser zur Lösung braucht. BRANDES (*Schw.* 27, 18). Die Bildung dieses Salzes erfolgt besonders, wenn das Gemisch überschüssiges Ammoniak hält. Das Salz bläht sich beim Erhitzen bedeutend auf. BONSDORFF. Aus seiner Lösung in Salz- oder Salpeter-Säure wird es durch Ammoniak nicht wieder gefällt. BERZELIUS (*Lehrb.*).

	Krystallisirt		BRANDES, ungef.
NH^3	17	6,86	9
3 MgO	60	24,19	25
2 C^4O^6	144	58,06	58
3 HO	27	10,89	8
$C^4(NH^4,Mg)O^8,C^4Mg^2O^8+2Aq$	248	100,00	100

Oxalsaures Bittererde-Kali. — Man kocht concentrirtes normal oxalsaures Kali mit überschüssiger frisch gefällter oxalsaurer Bittererde, und filtrirt heifs. Beim Erkalten entstehen milchweifse, an der Luft stark verwitternde Warzen, welche sich fast gar nicht in kaltem, und, unter Ausscheidung der oxalsauren Bittererde, in heifsem Wasser lösen. KAYSER.

	Krystallisirt		KAYSER
KO	47,2	24,43	25,59
MgO	20	10,35	10,89
C^4O^6	72	37,27	
6 HO	54	27,95	27,62
C^4KMgO^8+6Aq	193,2	100,00	

Bei der Digestion der Bittererde mit wässrigem Sauerkleesalz löst sich zwar etwas Bittererde, scheidet sich aber rasch wieder als oxalsaure Bittererde aus, ohne ein Doppelsalz zu bilden. GRAHAM.

Oxalsaures Ceroxydul. — Oxalsäure und oxalsaure Alkalien fällen aus Ceroxydulsalzen gewässertes oxalsaures Ceroxydul als ein weifses Pulver, welches, im Verschlossenen erhitzt, Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickelt, und ein Gemenge von Ceroxydoxydul und etwas Kohlencerium lässt. BERZELIUS. Das Salz, mit Lanthanerde-freiem Ceroxydul dargestellt, hält 6 At. Wasser, die es selbst bei 260° noch nicht ganz verliert. Bei stärkerem Erhitzen lässt es ein schwarzes Pulver, welches sich an der Luft entzündet, und zu Oxyd verbrennt. BERINGER (*Ann. Pharm.* 42, 143). Das Salz löst sich nicht in Wasser und wässriger Oxalsäure. BERZELIUS. Es löst sich ohne Zersetzung in warmer Salpetersäure, und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus. DUJARDIN (*J. pr. Chem.* 15, 309).

Im Vacuum über Vitriolöl getr.			Beringer
2 CeO	108	46,14	45,90
C^4O^6	72	30,78	29,60
6 HO	54	23,08	24,50
$C^4Ce^2O^8+6Aq$	234	100,00	100,00

Oxalsaures Ceroxyd. — Löst sich nicht in Wasser, aber in wässrigem Ammoniak. Diese Lösung setzt beim Abdampfen zuerst ein gelbliches Pulver ab, und liefert dann citronengelbe Krystalle. Berzelius.

Oxalsaures Ceroxydul-Kali. C^4KCeO^8. — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches beim Glühen ein Gemenge von Ceroxydoxydul und kohlensaurem Kali lässt. Berzelius (*Lehrb.*).

Oxalsaure Lanthanerde. — Nicht in Wasser löslich. Mosander.

Oxalsaure Yttererde. — Oxalsäure fällt die Yttererdesalze. Klaproth. Der anfangs voluminose käseartige Niederschlag zieht sich nach einiger Zeit unter schneeweifser Färbung zusammen. Er verliert seine 6 At. Wasser erst bei anfangender Zersetzung vollständig, und lässt beim Glühen reine Yttererde, frei von Kohlensäure. Berlin. Das Salz löst sich nicht in Wasser; in Säuren etwas leichter, als das Ceroxydulsalz. Gahn u. Berzelius. Es löst sich nicht in wässriger Oxalsäure und verdünnter Salzsäure, aber in Salpetersäure und concentrirter Salzsäure. Berlin.

			Berlin
2 YO	64	33,68	
C^4O^6	72	37,90	
6 HO	54	28,42	26,12
$C^4Y^2O^8+6Aq$	190	100,00	

Oxalsaures Yttererde-Kali. — Fällt beim Versetzen der Yttererdesalze mit normal oxalsaurem Kali oder mit Sauerkleesalz als weifses schweres Pulver nieder. Berzelius, Berlin, Th. Scheerer (*Pogg.* 56, 497). Hält Kali und Yttererde zu gleichen Atomen. Berlin. Lässt beim Glühen ein Gemenge von Yttererde und kohlensaurem Kali; löst sich nicht in Wasser. Berzelius.

Oxalsaure Süfserde. — Bleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als eine durchsichtige gummiartige Masse, welche von allen Süfserdesalzen den süfsesten Geschmack besitzt. Vauquelin.

Oxalsaure Alaunerde. — a. *Normale.* Nicht in Wasser löslich; hat die Formel $Al^2O^3,3C^2O^3$ [$= C^{12}Al^4O^{24}$]. Berzelius. Gerhardt u. Laurent nehmen aufser Al auch ein Al3 an, welches $= \frac{2}{3}$ Al ist (IV, 348), und tragen $Al^2O^3,3C^2O^3$ in $C^4Al3^2O^8$ über.

b. *Saure.* Die Lösung des Alaunerdehydrats in wässriger Oxalsäure lässt beim Abdampfen eine durchsichtige, gelbliche, amorphe, süfslich schrumpfende Masse, welche Lackmus, aber nicht Veilchen röthet, im Feuer aufschwillt und an der Luft zerfliefst. Bergman. Die Lösung fällt nicht den unterschwefligsauren Kalk. Herschel.

Oxalsaures Alaunerde-Kali. — Durch Lösen von 1 Th. Alaunerdehydrat in 5 Th. wässrigem Sauerkleesalz und Abdampfen erhält man ein an der Luft trocken bleibendes, leicht in Wasser lösliches Gummi. Wenzel.

Oxalsaures Alaunerde-Natron. — Die filtrirte Lösung des Alaunerdehydrats in wässrigem sauren oxalsauren Natron liefert bei langsamem Verdunsten und besonders beim Darüberschichten von Weingeist dünne Blätter, welche bei 100° leicht ihr Krystallwasser verlieren, und beim Glühen ein Gemenge von Alaunerde und kohlensaurem Natron lassen. Sie halten 22,26 Proc. Natron, 12,20 Alaunerde, 13,00 Wasser, und also 52,10 hypothetisch trockne Oxalsäure. Bussy.

Oxalsaurer Alaunerde-Baryt. $3(BaO,C^2O^3) + (Al^2O^3,3C^2O^3) + 10Aq$ und $+ 30Aq$ [$= C^{12}Ba^3Al^2O^{24} + 10$ und $+ 30Aq$]. — Scheidet sich beim Mischen concentrirten Chlorbaryums mit saurer oxalsaurer Alaunerde aus. Kleine schneeweiſse seidenglänzende Nadeln, kaum in kaltem, in 30 Th. kochendem Wasser löslich. Ammoniak entzieht der Alaunerde die Oxalsäure. Rees Reece (*Compt. rend.* 21, 1116).

Oxalsaurer Alaunerde-Strontian. $3(SrO,C^2O^3) + (Al^2O^3,3C^2O^3) + 18Aq$ [$= C^{12}Sr^3Al^2O^{24} + 18Aq$]. — Verhält sich der Barytverbindung ähnlich, wird jedoch durch kochendes Wasser zersetzt. Rees Reece.

Das entsprechende Kalksalz lässt sich wegen seiner Unlöslichkeit nicht rein darstellen. Reece.

Oxalsaure Thorerde. — Oxalsäure gibt mit Thorerdesalzen einen weiſsen schweren Niederschlag, welcher beim Auswaschen mit reinem Wasser, nicht mit Oxalsäure-haltigem, milchig durchs Filter läuft. Er löst sich nicht in Wasser und Oxalsäure, sehr wenig in andern verdünnten Säuren. Berzelius.

Oxalsaures Thorerde-Kali. — Weiſser Niederschlag. Wird beim Glühen schwarz, lässt dann an der Luft ein weiſses Gemenge von Thorerde und kohlensaurem Kali, welches mit Wasser eine Milch bildet. Löst sich nicht in Wasser und wässriger Oxalsäure. Berzelius.

Oxalsaure Zirkonerde. — Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak fällen aus Zirkonerdesalzen weiſse Flocken. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen opalfarbig. Er löst sich weder in Wasser, noch in kochender wässriger Oxalsäure. Dubois u. Silveira.

Oxalsaures Titanoxyd. — Fällt beim Kochen eines mit Oxalsäure gemischten wässrigen Titanoxydsalzes als eine käsige Masse nieder. Laugier. Das in der Flüssigkeit etwa vorhandene Eisenoxyd bleibt gröſstentheils darin zurück. — Der getrocknete Niederschlag ertheilt feuchtem Lackmuspapier eine Röthung, die beim Trocknen meistens verschwindet. Er löst sich sowohl in überschüssiger Oxalsäure, als in salzsaurem Titanoxyd. H. Rose.

			H. Rose
13 TiO^2	520	74,29	74,11
C^4O^6	72	10,29	10,40
12 HO	108	15,42	15,49
$12TiO^2,C^4TiO^8+12Aq$	700	100,00	100,00

Oxalsaures Tantaloxyd. — Nach Wollaston löst die Oxalsäure frischgefälltes Tantalsäurehydrat auf; nach Gahn, Berzelius u. Eggertz löst reine Oxalsäure nur eine Spur, dagegen Sauerklee-

salz in der Siedhitze eine gröfsere Menge zu einer farblosen Lösung, aus welcher Alkalien die Tantalsäure fällen. Hält die Lösung in Sauerkleesalz zugleich Scheelsäure, so gesteht sie, wenn sie in der Hitze gesättigt ist, beim Erkalten zu einer milchweifsen Gallerte, und sie erhält durch ein Stück Zink oder Zinn einen Stich ins Blaue. BERZELIUS.

Oxalsaures Molybdänoxydul. — Dunkelgrauer Niederschlag, beim Trocknen schwarz werdend, in überschüssiger Oxalsäure wenig löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 379).

Oxalsaures Molybdänoxyd. — Schiefst bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung in schwarzblauen Krystallen an. Aus ihrer Auflösung in Wasser, welche roth ist, fällt Ammoniak ein blass ziegelrothes *basisches Salz*, welches sich in überschüssigem Ammoniak nicht löst. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 348).

Oxalsaures blaues Molybdänoxyd. — Blaue Lösung, welche durch Abdampfen eine blaue Masse liefert, und welche beim Verdünnen mit wenig Wasser grün, mit mehr Wasser braun erscheint. HEYER (*Crell Ann.* 1784, 2, 14).

Oxalsaure Molybdänsäure. — Durch Digestion der Molybdänsäure mit wässriger Oxalsäure. Die selbst bei Ueberschuss der Molybdänsäure farblose Auflösung gibt beim Verdunsten eine farblose Gallerte, welche ohne weiteres Eintrocknen krystallisch wird, und sich völlig in Wasser, und, mit gelber Farbe, in Weingeist löst. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 384).

Oxalsaures Molybdänoxydul-Kali. — Purpurfarben; in Wasser löslich. BERZELIUS.

Oxalsaures Molybdänoxyd-Kali. — Durch Auflösen des Oxydhydrats in Sauerkleesalz. In Wasser löslich. BERZELIUS.

Oxalsaures Molybdänsäure-Kali. — Wässriges Sauerkleesalz löst die Molybdänsäure leicht zu einem nicht krystallischen Doppelsalze auf. BERZELIUS.

Oxalsaures Vanadoxyd. — Mit Vanadoxydhydrat gesättigte wässrige Oxalsäure liefert beim Abdampfen ein hellblaues durchscheinendes Gummi, schwer in kaltem, schneller in heifsem Wasser löslich. — Versetzt man die wässrige Lösung mit mehr Oxalsäure, so erhält man bei freiwilligem Verdunsten blaue, leicht in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS (*Pogg.* 22, 33).

Oxalsaure Vanadsäure. — Dampft man das oxalsaure Vanadoxyd mit Salpetersäure ab, so löst Wasser aus dem Rückstande das Meiste mit gelbrother Farbe, und lässt beim Abdampfen die oxalsaure Vanadsäure als ein rothgelbes amorphes, in Wasser wieder lösliches Extract. Durch überschüssige Oxalsäure wird die Vanadsäure sogleich zu Vanadoxyd reducirt. BERZELIUS (*Pogg.* 22, 42).

Oxalsaures Vanadoxyd-Kali. — Mit Vanadoxydhydrat gesättigtes Sauerkleesalz trocknet zu einem dunkelblauen amorphen Firniss ein, der sich langsam in Wasser löst. BERZELIUS.

Oxalsaures Chromoxyd. — a. *Unlösliches.* — Normal oxalsaures Ammoniak gibt mit salzsaurem Chromoxyd einen blassgrünen pulvrigen Niederschlag. HAYES (*Sill. amer. J.* 14, 140). — b. *Lösliches.* — $Cr^2O^3,3C^2O^3=C^{12}Cr^4O^{24}$. Die bei durchfallendem Lichte rothe,

bei auffallendem grüne, Lackmus nicht röthende gesättigte Lösung des Chromoxydhydrats in wässriger Oxalsäure lässt beim Verdunsten ein grünes, an der Luft feucht werdendes und leicht in Wasser lösliches Salz. BRANDENBURG (*Scher. Nord. Bl.* 1, 208 u. 219). — Die kalt bereitete Lösung ist kirschroth, die kochend erhaltene grün, wird aber schon beim Erkalten wieder kirschroth. Sie trocknet bei freiwilligem Verdunsten zu einer schwarzen glasigen Masse ein, welche in kleine Stücke zerspringt, die an den Kanten mit violettrother Farbe durchsichtig sind. Aber die durch's Kochen grüngemachte Lösung, im Wasserbade verdampft, lässt eine grüne Masse. BERLIN. (*Berzelius Lehrbuch*). — BRANDENBURG's Angabe, dass das Salz durch mehr Säure krystallisirbar werde, fand BERLIN nicht bestätigt; was krystallisirt, ist die überschüssige Säure. — Die wässrige Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt, sondern bildet damit Doppelsalze. BRANDENBURG. — Sie fällt nicht die Kalksalze, weil der sich bildende oxalsaure Kalk mit oxalsaurem Chromoxyd ein etwas lösliches Doppelsalz erzeugt; aber sie fällt den Chlorkalk, weil dieser, unter gleichzeitiger Zerstörung von etwas Oxalsäure, das Chromoxyd in Chromsäure verwandelt. EM. DINGLER (*Kastn. Arch.* 18, 251). — Die Lösung wird nicht durch Ammoniak und durch Kalksalze gefällt, aber durch Kalkwasser, und in der Hitze auch durch Kali. BERLIN.

Das oxalsaure Chromoxyd bildet mit oxalsauren Alkalien und Erden 2 Reihen von Salzen, nämlich dunkelblaue, in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich, und kirsch- oder granat-rothe, in Wasser mit kirschrother Farbe löslich. Die *blauen Salze* sind $= 3(MO,C^2O^3) + Cr^2O^3,3C^2O^3 = C^{12}M^3Cr^2O^{24}$ GM. $= C^4MCr^{\beta}O^8$ GERHARDT; die *rothen* sind $= MO,C^2O^3 + Cr^2O^3,3C^2O^3 = C^8MCr^2O^{16}$ GM. Von den blauen Salzen entdeckten zuerst TURNER und GREGORY das Kalisalz; CROFT erhielt zuerst das Kalisalz der rothen Reihe.

Blaues oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak. — Die Krystalle sind $= 3(NH^4O,C^2O^3) + Cr^2O^3,3C^2O^3 + 6$ Aq MITSCHERLICH, oder $+ 5$ Aq BERLIN $= C^{12}(3NH^4,Cr^2)O^{24} + 6$ oder 5 Aq. — Man sättigt wässriges saures oxalsaures Ammoniak mit Chromoxydhydrat. MITSCHERLICH (*Lehrb.*). Durch Verdunsten der Lösung erhält man blaue Schuppen und Blättchen, welche 10,72 Proc. Wasser halten, dieses bei 100° unter hellblauer Färbung verlieren, worauf sie bei stärkerem Erhitzen Chromoxyd von der Form der Blättchen lassen. Sie lösen sich in $1\frac{1}{3}$ Th. Wasser von 15°, in weniger heifsem. BERLIN (*Berzelius Lehrb.*).

Rothes oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak. — In Krystallgestalt $= NH^4O,C^2O^3 + Cr^2O^3,3C^2O^3 + 8$ Aq $= C^8(NH^4,Cr^2)O^{16} + 8$ Aq. — Die Krystalle gleichen in Farbe, Ansehen und Löslichkeit dem rothen Kalisalze, sind jedoch oft glänzender, durchsichtig und granatroth. Sie halten 24,89 Proc. Wasser, und verwittern beim Erwärmen unter hellrother Färbung. BERLIN.

Blaues oxalsaures Chromoxyd-Kali. — Die gewässerten Krystalle sind $= 3(KO,C^2O^3) + Cr^2O^3,3C^2O^3 + 6$ Aq. GRAHAM, MITSCHERLICH, BERLIN; $= C^{12}K^3Cr^2O^{24} + 6$ Aq. (Die IV, 177, Zeile 27 v. o. nach der Substitutionstheorie gegebenen 2 Formeln sind nicht zulässig.)

Darstellung. 1. Man sättigt in der Siedhitze wässriges Sauerkleesalz mit Chromoxydhydrat. MALAGUTI (*Compt. rend.* 16, 458), WARINGTON (*Phil. Mag. J.* 21, 202), BERLIN. $3 C^4HKO^8 + Cr^2O^3 = C^{12}K^3Cr^2O^{24} + 3 HO$. — CROFT erhielt bei diesem Verfahren das blaue Salz nicht. — 2. Man kocht zweifach-chromsaures Kali mit Oxalsäure und Sauerkleesalz (oder normalem oxalsauren Kali), wobei unter Kohlensäureentwicklung die Chromsäure zu Oxyd reducirt wird. GREGORY. — Gleichung für Sauerkleesalz: $2(KO,2CrO^3) + 4 C^4HKO^8 + 5 C^4H^2O^8 = 12 CO^2 + 14 HO + 2 C^{12}K^3Cr^2O^{24}$. — Gleichung für normal oxalsaures Kali: $2(KO,2CrO^3) + 2 C^4K^2O^8 + 7 C^4H^2O^8 = 12 CO^2 + 14 HO + 2 C^{12}K^3Cr^2O^{24}$. Dieser Berechnung gemäfs nimmt CROFT (*Phil. Mag. J.* 21, 197; auch *J. pr. Chem.* 27, 431) 19 Th. zweifach-chromsaures Kali, 23 Th. krystallisirtes normal oxalsaures Kali und 55 Th. gewässerte krystallisirte Oxalsäure. [Genau stöchiometrisch ist das Verhältniss = 151,2 : 184 : 441]. Man kocht mit Wasser, dampft völlig zur Trockne ab, löst wieder in Wasser und lässt krystallisiren; so erhält man nichts als blaues Salz. CROFT. — Dasselbe Verhältniss wendet BERLIN an, nur, statt 23 Th., 27 Th. oxalsaures Kali, was wohl einem Druckfehler zuzuschreiben ist, da es ebenfalls 2 At. sein sollen. Er fügt zu der kochenden Lösung des chromsauren Salzes die Oxalsäure nach und nach in kleinen Antheilen, und hierauf, wenn die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, das normal oxalsaure Kali. Hierauf dampft Er ab, erkältet und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren. — [Bei Anwendung des Sauerkleesalzes sind auf 151,2 Th. doppelt-chromsaures Kali 292,4 Sauerkleesalz und 315 Th. gewässerte Oxalsäure nöthig.] — GREGORY empfahl 190 Th. (1 At.) doppelt chromsaures Kali, 517 Th. (nicht ganz 3 At.) Sauerkleesalz und 151,5 Th. (1 At.) hrystallisirte Oxalsäure; aber nach CROFT erhält man bei diesem Verhältnisse aufser dem blauen Salze auch Krystalle von chromsaurem und oxalsaurem Kali. — GRAHAM nimmt 1 Th. doppelt chromsaures Kali, 1 Th. Sauerkleesalz und 1 Th. gewässerte Oxalsäure; aber hierbei bleibt nach CROFT viel chromsaures Kali unzersetzt. — 3. Man erhitzt die wässrige Lösung von 86 Th. (1 At.) kohlensaurem Kali und 245 Th. (2 At.) einfach-chromsaurem Kali mit 632 Th. (4 At.) gewässerter Oxalsäure. Die sich unter Kohlensäureentwicklung bildende dunkelgrüne Lösung gibt beim Erkalten die Krystalle. BUSSY. Die Gleichung ist ungefähr: $KO,CO^2 + 2(KO,CrO^3) + 4 C^4H^2O^8 = C^{12}K^3Cr^2O^{24} + 5 CO^2 + 8 HO + O$. Dieses O zerstört wohl noch ein wenig Oxalsäure. — TURNER, dessen Abhandlung mir nicht zu Gesicht gekommen ist, scheint wässriges doppelt-chromsaures Kali mit Oxalsäure erhitzt zu haben, wodurch aber nach CROFT nicht das blaue, sondern das rothe Salz erhalten wird.

Eigenschaften. Das wasserfreie Salz, welches man durch Lösen des wasserhaltigen in einer heifsen concentrirten Lösung des entsprechenden Natrondoppelsalzes und Erkälten erhält, schiefst in Oktaedern an, die nur wenig vom Natrondoppelsalz halten. MITSCHERLICH.

Das gewässerte Salz bildet grofse rhombische Säulen, GREGORY, BUSSY; mit 2 Flächen zugeschärft, die 2 scharfen Seitenkanten abgestumpft, BERLIN. Sie sind bei auffallendem Lichte schwarz, glänzend, bei durchfallendem Lichte kornblumenblau. GREGORY. Von grünlichem Pulver. BUSSY, BERLIN. Sie lassen nicht den mittlern Theil des rothen Strahls des Spectrums hindurchgehen. BREWSTER.

	Wasserfrei	
3 KO	141,6	32,36
Cr^2O^3	80	18,28
3 C^4O^6	216	49,36
$C^{12}K^3Cr^2O^{24}$	437,6	100,00

	Mit Krystallwasser		GRAHAM	BUSSY
3 KO	141,6	28,81		
Cr^2O^3	80	16,27	16,46	16,52
3 C^4O^6	216	43,94	44,17	44,31
6 HO	54	10,98	11,67	10,60
$C^{12}K^3Cr^2O^{24}$ + 6 Aq	491,6	100,00		

Die Krystalle verlieren bei 100° 9,15 BERLIN, 10,6 BUSSY, Proc. Wasser; bei starkem Trocknen 11,6 GRAHAM. Der Rückstand ist ein dunkelgrünes Pulver. BERLIN. Er entwickelt beim Glühen Kohlensäure, und lässt ein 54,37 Proc. betragendes, völlig in Wasser lösliches Gemenge von kohlensaurem und chromsaurem Kali. GRAHAM. — Das Salz löst sich in 5 Th. Wasser von 15°. BERLIN. Die Lösung ist bei reflectirtem Lichte grün, bei durchfallendem roth. GREGORY, BUSSY. Sie bleibt auch beim Kochen roth beim durchfallenden Lichte einer Kerze, CROFT; durch Kochen geht die violette Modification des Chromoxyds in die grüne über, und man erhält bei heifsem Abdampfen der gekochten Lösung einen grünen amorphen Rückstand, der beim Trocknen rissig wird, aber beim Lösen in Wasser und freiwilligen Verdunsten wieder in die blauen Krystalle übergeht. BERLIN. Alkalien fällen aus der Lösung blofs einen Theil des Chromoxyds, GREGORY; eben so kohlensaures Kali, GRAHAM; Ammoniak gibt keinen Niederschlag, Kali erst beim Kochen, BERLIN. Kalksalze geben nur einen geringen Niederschlag, GREGORY; sie geben keinen Niederschlag, aufser bei grofser Concentration, REECE; aber Barytwasser und Kalkwasser fällen ein Gemenge von Chromoxydhydrat und oxalsaurem Baryt oder Kalk, BERLIN. Weingeist löst das Salz nicht, sondern fallt es aus der wässrigen Lösung als grünes Pulver. BERLIN.

Rothes oxalsaures Chromoxyd-Kali. — In den Krystallen: $KO,C^2O^3 + Cr^2O^3,3C^2O^3 + 8 Aq = C^8KCr^2O^{16} + 8 Aq$. — Man fügt zur kochenden concentrirten Lösung von 19 Th. [oder 302,4 Th. = 2 At.] doppelt chromsaurem Kali nach und nach 55 Th. [oder 882 Th. = 7 At.] gewässerte Oxalsäure. CROFT (*Phil. Mag. J.* 21, 197). $2(KO,2CrO^3) + 7C^4H^2O^8 = 12CO^2 + 14HO + 2C^8KCr^2O^{16}$ CROFT. Beim freiwilligen Verdunsten entstehen schönere Krystalle als beim Erkälten. CROFT. — Man sättigt wässriges übersaures oxalsaures Kali mit Chromoxydhydrat. MALAGUTI (*Compt. rend.* 16, 456; auch *J. pr. Chem.* 29, 294). $Cr^2O^3 + C^8H^3KO^{16} = C^8KCr^2O^{16} + 3 HO$. Ebenso kann man eine wässrige Lösung von 126 Th. (1 At.) gewässerter Oxalsäure und 146,2 Th. (1 At.) Sauerkleesalz mit Chromoxydhydrat sättigen. WARINGTON.

Sehr kleine Tafeln und Körner, CROFT; Flitter und aus feinen Nadeln zusammengesetzte Rinden, BERLIN; rhombische oder rhomboidische Tafeln, die einige Aehnlichkeit mit *Fig.* 114 haben, MILLER (*Phil. Mag. J.* 21, 201). Dunkelroth bei auf- und bei durchfallendem Lichte. CROFT.

	Krystallisirt		Croft	Berlin
KO	47,2	12,45	12,86	
Cr^2O^5	80	21,09	22,33	
2 C^4O^6	144	37,98	38,29	
12 HO	108	28,48	26,97	28,46
$C^8KCr^2O^{16} + 12$ Aq.	379,2	100,00	100,45	

Nach Malaguti halten die Krystalle blofs 8 Atome Wasser, aber nach Löwel (*Compt. rend.* 18, 862) wenigstens 10.

Die Krystalle verlieren bei 100° 15 bis 16 Proc. Wasser, bei 200° 19 Proc. Croft. Sie verlieren bei 50° nichts, bei 100° die Hälfte ihres Wassers, wobei sie hellroth und undurchsichtig werden, Berlin. Der Rückstand, rasch erhitzt, verwandelt sich in ein grünes Pulver, von welchem wegen der heftigen Zersetzung ein Theil herausgeschleudert wird; bei sehr langsam steigender Hitze behalten die Krystalle anfangs ihre Form, unter dunkelgrüner Färbung, und zerfallen dann zu einem hellgrünen, in starker Hitze braun werdenden Pulver von Chromoxyd, welches mit kohlensaurem Kali oder, nach längerem Glühen an der Luft, mit chromsaurem Kali gemengt ist. Croft.

Das Salz löst sich in etwas mehr als 10 Th. kaltem, in jeder Menge kochendem Wasser; die kochende Lösung ist schwarzgrün, die kalte kirschroth; die gekochte Lösung setzt beim Erkalten in einigen Tagen granatrothe Krystallkörner ab; aber sogleich auf dem Wasserbade abgedampft, liefert sie eine grüne amorphe Masse. Berlin. — Die concentrirte Lösung ist bei auffallendem Lichte dunkelgrün und selbst schwarz, bei durchfallendem, besonders bei dem des Kerzenlichtes, roth, auch nach anhaltendem Kochen. Kali färbt die Lösung prächtig grün, fällt aber erst beim Kochen Chromoxyd; eben so kohlensaures Kali, welches jedoch nicht so leicht einen Niederschlag gibt; Ammoniak gibt gar keinen; auch Chlorcalcium für sich gibt keinen, aber mit Ammoniak einen grünen. Croft. — Weingeist fällt aus der wässrigen Lösung das Salz als hellrothes Pulver, welches nach dem Trocknen Wasser aus der Luft anzieht, und zu einer durchsichtigen granatrothen Masse zerfliefst. Berlin. 237 Th. [1 At.] dieses Salzes, mit 115 Th. [1 At.] krystallisirtem normal oxalsauren Kali in kochendem Wasser gelöst, liefern beim Abdampfen 311,9 Th. [etwas über 1 At.] krystallisirtes blaues oxalsaures Chromoxyd-Kali. Croft.

Blaues oxalsaures Chromoxyd - Natron. — $3(NaO,C^2O^3) + Cr^2O^3,3C^2O^3 + 9$ Aq [$= C^{12}Na^3Cr^2O^{24} + 9$ Aq]. Mitscherlich; + 10 Aq Graham. Man sättigt kochendes wässriges saures oxalsaures Natron mit Chromoxydhydrat. Mitscherlich. — Sechsseitige Tafeln oder rhombische Säulen, schwarz bei reflectirtem, dunkelblau bei durchfallendem Lichte, an der Luft unter violetter Färbung schwach verwitternd. Leicht in Wasser löslich, daraus durch Weingeist als grünblauer Syrup fällbar. Berlin.

Die wässrige Lösung dieses Salzes, mit der des normal oxalsauren Natrons gemischt, liefert beim freiwilligen Verdunsten violettblaue Flittern und Körner, welche an der Luft durch Verwitterung violettroth werden, und welche $2(NaO,C^2O^3) + Cr^2O^3,3C^2O^3 + x$ Aq sind. Berlin (*Berzelius Lehrb.*

3, 1089). — [Es ist schwer einzusehen, wie oxalsaures Natron dem vorigen blauen Salze 1 At. oxalsaures Natron entziehen kann].

Oxalsaurer Chromoxyd-Baryt. — 3 (BaO,C^2O^3) + $Cr^2O^3,3C^2O^3$ + 12 Aq und + 18 Aq [= $C^{12}Ba^3Cr^2O^{24}$ + 12 und + 18 Aq]. Barytsalze geben sowohl mit saurem oxalsauren Chromoxyd, als auch mit dem blauen oxalsauren Chromoxyd-Ammoniak oder -Kali, nur bei grofser Concentration einen Niederschlag, welcher nicht oxalsaurer Baryt, sondern oxalsaurer Chromoxyd-Baryt ist. Man erhält das Salz durch Fällung der gesättigten Lösung von blauem oxalsauren Chromoxyd-Ammoniak mit einem gleichen Maafse gesättigter Chlorbaryum-Lösung, befreit den Niederschlag von der Mutterlauge und reinigt ihn durch Krystallisiren aus der heifsen wässrigen Lösung. — Seidenglänzende, dunkelviolette Nadeln. Sie lösen sich kaum in kaltem, aber in 30 Th. kochenden Wasser. Kali scheidet daraus das Chromoxyd nebst oxalsauren Baryt ab, aber Ammoniak fällt das Chromoxyd nicht vollständig. REES REECE. — Schon früher erhielt BERLIN durch Lösen von oxalsaurem Baryt in oxalsaurem Chromoxyd und Erkälten hellblaue Krystalle, wohl von derselben Natur.

Oxalsaurer Chromoxyd-Strontian. — $3(SrO,C^2O^3)$ + $Cr^2O^3,3C^2O^3$ + 18 Aq [$C^{12}Sr^3Cr^2O^{24}$ + 18 Aq]. Von diesem Salze gilt überall dasselbe, was von dem des Baryts angegeben wurde. REES REECE.

Oxalsaurer Chromoxyd-Kalk. — a. $3(CaO,C^2O^3)$ + $Cr^2O^3,3C^2O^3$ + 18 Aq. BERLIN. [= $C^{12}Ca^3Cr^2O^{24}$ + 18 Aq]. Da das Salz nach BERLIN 33,84 Proc. Wasser hält, so wären wenigstens 20 At. Wasser darin anzunehmen. — 1. Man kocht concentrirtes oxalsaures Chromoxyd mit frischgefälltem oxalsauren Kalk, bringt das sich beim Erkalten des heifsen Filtrats niedersetzende violette Magma auf ein Filter, und wäscht es aus, wobei es sich durch Entfernung der blauen Mutterlauge in rosenrothe glänzende Krystallblättchen verwandelt, die zu einer rosenrothen Haut austrocknen. BERLIN. — 2. Man reducirt die kochende wässrige Lösung des chromsauren Kalks durch Zusatz von Oxalsäure; auch hier scheidet sich beim Erkalten der vom niedergefallenen oxalsaurem Kalk heifs abfiltrirten Flüssigkeit ein Magma ab, wie bei 1) zu behandeln. BERLIN. — Das Salz verliert bei 100° unter hellblauer Färbung blofs 23,81 Proc. Wasser. — Es löst sich in mehr als 200 Th. kaltem Wasser, in viel weniger siedendem, aus dem es sich jedoch beim Erkalten nicht eher abscheidet, als bis die Lösung bis zur Syrupdicke verdunstet ist. Dampft man jedoch die Lösung im Wasserbade ab, so bleibt eine amorphe Masse der grünen Modification, welche sich schon in sehr wenig Wasser löst, und dann wieder das rothe Salz der violetten Modification absetzt. Beim Kochen des Salzes mit viel Wasser zerfällt es theilweise in sich ausscheidenden oxalsauren Kalk und freies oxalsaures Chromoxyd; die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim freiwilligen Verdunsten das unzersetzt gebliebene rothe Doppelsalz ab, während das überschüssige oxalsaure Chromoxyd in der Mutterlauge bleibt. Auch setzt das erkaltete Filtrat bei Zusatz von Weingeist, welcher das überschüssige oxalsaure Chromoxyd gelöst behält, ein dunkelrothes Magma des unzersetzt gebliebenen rothen Salzes ab, welches Magma an der Luft zu einem dunkelbraunen Syrup zerfliefst, aus dem sich das rosenrothe Pulver bald absetzt. BERLIN.

b. $3(CaO,C^2O^3) + Cr^2O^3,3C^2O^3 + 36$ Aq. — Seidenglänzende dunkelviolette Nadeln, von welchen Alles gilt, was REECE vom entsprechenden Barytsalze anführte, nur dass es durch kochendes Wasser zersetzt wird. REECE.

Aus der Bildung dieses etwas löslichen Salzes erklärt sich DINGLER's (*Kastn. Arch.* 18, 251) Erfahrung, dass aus Flüssigkeiten, welche Kalk und Chromoxyd halten, der Kalk durch Oxalsäure nicht oder nur unvollständig gefällt wird; fügt man jedoch zu einer solchen, überschüssige Salzsäure haltenden Flüssigkeit Oxalsäure, dann oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss, so ist die Fällung des Kalks vollständig. Dasselbe gilt von dem Falle, wo, statt des Chromoxyds, Alaunerde oder Eisenoxyd, welche ähnliche Salze mit Kalk und Oxalsäure bilden, in einer sauren Lösung neben Kalk vorhanden sind. REES REECE.

Oxalsaure Chromoxyd-Bittererde. — Ein wässriges Gemisch des oxalsauren Chromoxyds mit chromsaurer Bittererde lässt beim freiwilligen Verdunsten ein Gemenge von, nicht wohl zu trennenden, blauen und rothen Krystallen. BERLIN.

Oxalsaures Uranoxydul. — Man fällt Einfach-Chloruran durch Oxalsäure, und befreit den Niederschlag durch wiederholtes Waschen mit kochendem Wasser vom oxalsauren Uranoxyd, welches beigemengt sein kann, wenn sich das Chloruran an der Luft oxydirt hatte. — Grünweifs; lässt sich an der Luft ohne Zersetzung trocknen und aufbewahren; verliert im Vacuum von seinen 6 At. Wasser 4 At. PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 26 u. 32). — RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 20) erhielt bei gleichem Verfahren, nur dass Er nicht heifs gewaschen zu haben scheint, ein graugrünes Pulver, welches bei 100° 12,83, bei 220° 13,14, und in der stärksten Hitze, die ohne Zersetzung möglich war, 17,30 Proc. Wasser verlor, welches bei der trocknen Destillation in Wasser, Oxalsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Uranoxydoxydul zerfiel, welches durch wässriges Ammoniak oder Kali leicht und völlig zersetzt wurde, und welches sich schwierig in Salzsäure löste.

			PELIGOT	RAMMELSBERG
2 UO	136	51,91	50,6	54,31
C^4O^6	72	27,48	27,6*)	27,56
6 HO	54	20,61	20,7	17,30
$C^4U^2O^8 + 6$ Aq	262	100,00	98,9	99,17

*) Sofern PELIGOT 9,2 Proc. C fand. Das von RAMMELSBERG analysirte Salz war über Vitriolöl getrocknet und dadurch wohl schon eines Theils seines Wassers beraubt.

Kocht man das Salz mit wässriger Oxalsäure, so verwandelt es sich, ohne sich irgend zu lösen, in ein Salz, welches nach RAMMELSBERG 52,10 Proc. Uranoxydul, 41,12 Oxalsäure und also 6,78 Wasser hält, und welches Er daher als $UO,C^2O^3 + UO,2C^2O^3 + 2$ Aq betrachtet. Es fragt sich aber, ob dieses Product kein Uranoxydsalz beigemengt hielt.

Bringt man in wässrige Oxalsäure wenig frisch gefälltes Chromoxydulhydrat, so erhält man eine grüne Lösung; aber bei mehr Hydrat schlägt sich das eben genannte Product nieder. RAMMELSBERG.

Oxalsaures Uranoxyd. a. *Basisch?* — Indem BERZELIUS (*Pogg.* 1, 362 u. 368) das oxalsaure Uranoxyd dadurch zu reinigen suchte, dass Er es in wässrigem kohlensauren Ammoniak löste, und aus dem Filtrate durch anhaltendes Kochen niederschlug, erhielt Er das eine Mal dieses Salz, das andre Mal das folgende Salz b. Doch

hält Er es für möglich, dass das so erhaltene Salz a Ammoniak beigemischt enthielt, daher Er der Analyse kein volles Vertrauen schenkt.

	Gut getrocknet		BERZELIUS
3 U^2O^3	432	78,69	79,63
C^4O^6	72	13,11	12,45
5 HO	45	8,20	7,92
$U^2O^3+C^4(2U^2O^2)O^8+5Aq$	549	100,00	100,00

b. *Normal.* — 1. Man fällt concentrirtes salpetersaures Uranoxyd durch concentrirte Oxalsäure. BERZELIUS. Zur Reinigung wendet BERZELIUS das Lösen in kohlensaurem Ammoniak an, s. Salz a. Bei kaltem Mischen fällt das Salz als Pulver nieder, bei heifsem scheidet es sich beim Erkalten in gelben Krystallkörnern ab. PELIGOT. — Bei heifsem Fällen der concentrirten Lösungen entsteht zuerst ein viscoses Magma, welches sich allmälig in ein gelbes Krystallpulver umwandelt; dieses wird mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Ablaufende mit Lackmus nur noch eine schwache Röthung bewirkt, welche von dem sich lösenden Theil des oxalsauren Uranoxyds herrührt; auch kann man das Salz durch Lösen in kochendem Wasser und Krystallisiren reinigen, was jedoch wegen der geringen Löslichkeit auch in heifsem Wasser umständlich ist. EBELMEN. — 2. Man fällt ein Uranoxydsalz durch oxalsaures Kali. RICHTER (*Neuere Gegenst.* 1, 16).

Nach 1) schwefelgelbes Pulver oder Krystallkörner, nach EBELMEN von 2,98 spec. Gew. Nach 2) gelbweifses Pulver. RICHTER.

	Bei 100° getrocknet		EBELMEN
2 U^2O^3	288	76,19	76,29
C^4O^6	72	19,05	18,73
2 HO	18	4,76	4,98
$C^4(2U^2O^2)O^8+2\,Aq$	378	100,00	100,00

	Lufttrocken		BERZELIUS	PELIGOT
2 U^2O^3	288	69,57	69,00	69,78
C^4O^6	72	17,39	17,99	17,70*)
6 HO	54	13,04	13,01	13,70
$C^4(2U^2O^2)O^8 + 6Aq$	414	100,00	100,00	101,18

*) Sofern PELIGOT 5,90 Proc. C darin fand.

Das lufttrockne Salz verliert bei 100 bis 120° beinahe 9 Proc. Wasser, die es an der Luft wieder aufnimmt; bei 300° wird es braun, und verwandelt sich fast augenblicklich, unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure, in ein kupferrothes Pulver von Uranoxydul, welches beim Glühen an der Luft in grünes Oxydoxydul übergeht. EBELMEN. $C^4(2U^2O^2)O^8 + 2\,Aq = 4\,UO + 4\,CO^2 + 2\,Aq$. Dasselbe fand schon früher BERZELIUS, nur dass damals das zurückbleibende Oxydul als Metall betrachtet wurde. — Die der Sonne dargebotene wässrige Lösung setzt unter fortwährender Entwicklung von Kohlenoxyd- und kohlensaurem Gas, deren relative Menge wechselt, und unter Trübung violettbraune Flocken von Uranoxydoxydulhydrat ab, bis alle Oxalsäure zerstört und die Flüssigkeit entfärbt ist; das niedergefallene Oxydoxydulhydrat färbt sich allmälig gelb, an der Luft völlig, durch Uebergang in Oxydhydrat. EBELMEN. — Das Salz löst sich in 125 Th. Wasser von 14°, und in 30 Th. kochendem; es löst

sich etwas leichter in stärkeren Säuren, und leicht in warmem wässrigen oxalsauren Ammoniak oder Kali unter Bildung von Doppelsalzen, die beim Erkalten krystallisiren. EBELMEN. In überschüssiger wässriger Oxalsäure löst sich das Uranoxydhydrat schon in der Kälte auf. Die gelbe, kaum Lackmus röthende Lösung gibt beim Abdampfen undeutlich krystallische Rinden, und lässt, bei abgehaltener Luft geglüht, Uran [Uranoxydul] als ein glanzloses Pulver. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 9, 1, 286).

Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak. — Die dunkelgrüne, an den Rändern röthliche Lösung des frischgefällten Uranoxydulhydrats in heifsem sauren oxalsauren Ammoniak liefert beim Abdampfen Krystalle, welche durch Umkrystallisiren vom beigemengten oxalsauren Ammoniak möglichst befreit werden. RAMMELSBERG.

Krystalle, über Vitriolöl getrocknet			RAMMELSBERG
NH^3	17	10,24	11,02
UO	68	40,96	37,65
C^4O^6	72	43,38	39,44
HO	9	5,42	
$C^4(NH^4,U)O^8$	166	100,00	

Oxalsaures Uranoxyd-Ammoniak. — Das oxalsaure Uranoxyd löst sich reichlich in warmem wässrigen Ammoniak, und gibt beim Abdampfen der Lösung schöne gelbe durchsichtige Säulen. PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 49). 12seitige Säulen des 2- u. 2gliedrigen Systems, mit 2 Flächen zugeschärft. *Fig.* 75, nebst t-Fläche, wodurch die Seitenkante zwischen n und n hinten abgestumpft wird. y : x nach hinten = 112° 25′; y : u = 115° 15′; y : n = 106° 30′; m : u = 139° 55′; u : n = 160° 45′. PREVOSTAYE (ebendas.)

		Krystallisirt	PELIGOT
NH^3	17	6,11	
U^2O^3	144	51,80	52,6
C^4O^6	72	25,90	25,8
5 HO	45	16,19	
$C^4(NH^4,U^2O^2)O^8 + 4$ Aq	278	100,00	

PELIGOT fand im Salz 8,6 Proc. Kohlenstoff und 2,5 H; Er nimmt blofs 3 At. Wasser darin an.

Oxalsaures Uranoxydul-Kali. — Frisch gefälltes Uranoxydulhydrat, mit wässrigem Sauerkleesalz gekocht, verwandelt sich, während nur sehr wenig mit grüner Farbe gelöst wird, in ein graues Pulver. Dasselbe, nach dem Trocknen über Vitriolöl in einer Retorte erhitzt, färbt sich erst braun, dann schwarz und lässt unter Entwicklung von 13,08 Proc. Wasser, ein Gemenge von Uranoxydul und kohlensaurem Kali, welches 49,60 Proc. des Salzes an Uranoxydul und 7,10 an Kali hält, wonach das Salz = KO + UO + $6C^2O^3$ + 10 Aq sein würde. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 20).

Oxalsaures Uranoxyd-Kali. — Man sättigt in der Hitze wässriges normal oxalsaures Kali mit oxalsaurem Uranoxyd, filtrirt heifs und lässt zum Krystallisiren erkalten. — Grofse citronengelbe, durchsichtige und luftbeständige, schief rhombische Säulen. *Fig.* 114. u′ : u = 131° 2′; u′ : t = 114° 20′; u′ oder u : m = 111° 28′; *a* : m = 140° 52′; *a* : u = 150° 36′. Verliert bei 100° unter Verwittern alles Wasser und verwandelt sich bei 300° in ein schwarzes Gemenge von kohlensaurem Kali und Uranoxydul, oder, bei Luftzutritt,

in ein gelbrothes Gemenge von kohlensaurem Kali und Uranoxydkali. Die wässrige Lösung zersetzt sich nicht im Sonnenlichte. Chlorcalcium fällt aus ihr nicht alle Oxalsäure, und der gefällte oxalsaure Kalk hält Uranoxydkalk beigemengt. EBELMEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 189; auch *Ann. Pharm.* 43, 296).

	Krystallisirt		EBELMEN
KO	47,2	16,26	15,86
U^2O^3	144	49,62	49,92
C^4O^6	72	24,81	24,73
3 HO	27	9,31	9,35
$C^4(K,U^2O^2)O^8 + 3$ Aq	290,2	100,00	99,86

Löst man das oxalsaure Uranoxyd in überschüssigem wässrigen normal oxalsauren Kali, so scheidet sich beim Erkalten des heifsen Filtrats fast alles Doppelsalz aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Dieses erscheint in kleinen zusammengehäuften Krystallen, denen des Gypses ähnlich, welche wenig über 100° schnell ihr Wasser verlieren, und deren wässrige Lösung im Sonnenlicht nicht zersetzt wird. Diese Krystalle halten 19,70 Proc. KO, 40,50 U^2O^3, 25,63 C^4O^6 und 13,09 Aq (Summe 98,92), sind also $= 3(KO,C^2O^3) + 2(U^2O^3,C^2O^3) + 10$ Aq. EBELMEN.

Oxalsaures Manganoxydul. — Kohlensaures Manganoxydul gibt mit wässriger Oxalsäure eine Flüssigkeit, aus welcher sich das Salz als weifses Krystallpulver absetzt. BERGMAN. Dasselbe Salz entsteht bald beim Vermischen nicht allzu verdünnter Manganoxydulsalze mit Oxalsäure, BERGMAN, oder mit oxalsaurem Kali oder Ammoniak, BUCHOLZ (*N. Gehl.* 9, 676). Ueberschuss des oxalsauren Kalis hindert die Fällung, wegen der Bildung eines Doppelsalzes. WINCKELBLECH. — Auch bildet es sich unter Kohlensäureentwicklung bei der Behandlung des Manganoxydoxyduls oder des Manganhyperoxyds mit wässriger Oxalsäure. BERGMAN, DÖBEREINER.

Nach dem Trocknen zeigt das weifse Krystallpulver einen Stich ins Rothe. BERZELIUS (*Lehrb.*). Fällt man das Salz aus schwefelsaurem Manganoxydul, welches in 100 Th. Wasser gelöst ist, durch oxalsaures Kali, so scheidet es sich in mehreren Tagen in Nadeln aus. Das Salz hält 24,16 Proc. [5 At.] Wasser, von dem es bei 100° nichts verliert. GRAHAM. Es entwickelt beim Glühen Wasser, kohlensaures und Kohlenoxydgas, und lässt grünes Oxydul. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 9, 1, 286), BACHMANN. Es wird durch warme Salpetersäure völlig zersetzt. DUJARDIN (*J. pr. Chem.* 15, 309). Wässriges Ammoniak bildet damit unter Abscheidung eines Theils des Manganoxyduls eine Lösung, die neben Ammoniak und Oxalsäure noch Oxydul hält, und dieses beim Abdampfen zur Trockne nur theilweise als Oxyd absetzt, so dass sich bei Wiederaufnahme in Wasser das meiste Oxydul wieder löst. WINCKELBLECH. Das Salz löst sich in 900 Th. kaltem, in weniger kochendem Wasser, und in kalter wässriger Oxalsäure (1 Säure auf 10 Wasser) nicht reichlicher als in Wasser, aber in heifser viel reichlicher. WINCKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 280). Auch in verdünnter Essigsäure ist es nicht sonderlich löslich. BUCHOLZ. In wässrigem schwefel-, salz-, salpeter- oder bernstein-sauren Ammoniak löst es sich in der Kälte nur unter Trübung, aber bei jedesmaligem Erhitzen klar. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 32).

Oxalsaures Manganoxyd. — Braunes Manganoxyd bildet mit kalter concentrirter Oxalsäure eine braune Lösung, die sich mit Kali,

durch Bildung von übermangansaurem Kali, purpurroth färbt. FROMHERZ (*Schw.* 44, 339). — Lockere Braunsteinerze geben mit wässriger Oxalsäure eine purpurne Lösung, welche langsam in der Kälte, sogleich beim Erhitzen, in Kohlensäure und oxalsaures Manganoxydul zerfällt; hierbei fällt verhältnissweise viel mehr Oxydulsalz nieder, als sich Kohlensäure entwickelt, denn durch Vermittlung des Oxydsalzes war zugleich Oxydulsalz aufgelöst erhalten. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 51, 88).

Oxalsaures Manganoxydul-Ammoniak. — Das oxalsaure Manganoxydul löst sich leicht in wässrigem normal oxalsauren Ammoniak, und bildet ein in kleinen weifsen Nadeln anschiefsendes Doppelsalz, welches an der Luft zu einem gelben Pulver verwittert, und sich schwer in Wasser löst. WINCKELBLECH.

	Krystallisirt		WINCKELBLECH
NH^3	17	10,00	10,36
MnO	36	21,18	20,36
C^4O^6	72	42,35	42,24
5 HO	45	26,47	27,16
$C^4(NH^4,Mn)O^8 + 4\,Aq$	170	100,00	100,12

WINCKELBLECH nimmt 1 At. Wasser weniger darin an.

Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung des Salzes mit Ammoniak, so setzt sich ein *basisches Salz* in Nadeln, oder bei gröfserer Concentration als Krystallpulver ab. WINCKELBLECH.

			WINCKELBLECH
3 NH^3	51	13,28	13,34
3 MnO	108	28,13	27,64
2 C^4O^6	144	37,50	37,28
9 HO	81	21,09	20,98
$2NH^3 + C^4(NH^4,Mn)O^8 + C^4Mn^2O^8 + 8Aq$?	384	100,00	99,24

Oxalsaures Manganoxydul-Kali. — Die Lösung des oxalsauren Manganoxyduls in wässrigem normal oxalsauren Kali liefert schwach rosenrothe Krystalle, welche beim Glühen ein Gemenge von Manganoxydul und kohlensaurem Kali lassen, und welche sich nicht in Wasser, aber in wässrigem oxalsauren Kali lösen. WINCKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 280).

Oxalsaures Manganoxyd-Kali? — Kalte wässrige Sauerkleesalzlösung gibt beim Schütteln mit Braunsteinpulver unter Kohlensäureentwicklung eine purpurne Flüssigkeit. VAN MONS (*J. Pharm.* 5, 307).

Oxalsaure arsenige Säure? — Warme wässrige Oxalsäure löst das Arsen kaum auf, aber leicht die arsenige Säure. Beim Abdampfen erhält man Säulen, welche, bei gelinder Wärme geschmolzen, einen Theil der Oxalsäure verlieren, und schöne Vegetationen liefern; diese reagiren sauer, sublimiren sich bei gelindem Feuer unverändert, und geben bei stärkerem zuerst Oxalsäure, dann Arsen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. BERGMAN.

Oxalsaures Antimonoxyd. — Wässrige Oxalsäure löst wenig in der Glühhitze bereitetes Antimonoxyd, und liefert beim Abdampfen schwer in Wasser lösliche Krystallkörner. Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Einwirken von Oxalsäure auf schwefel- oder essigsaures Antimonoxyd, während Antimonbutter unzersetzt bleibt BERGMAN. — Man koche, aus Antimonbutter durch kohlensaures Ammoniak gefälltes, Antimonoxyd oder auch Algarothpulver mit Oxalsäure, oder giefse in die heifse wässrige Lösung des oxalsauren Antimonoxydkalis Salzsäure oder Tartersäure, so schei-

det sich immer dasselbe oxalsaure Antimonoxyd als weifses Krystallpulver ab. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, und wird durch heifses, welches die Säure entzieht, zersetzt. PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 291).

			PELIGOT
SbO^3	153	65,38	66,15
4 C	24	10,25	10,43
6 O	48	20,51	
HO	9	3,86	4,10
$C^4(H,SbO^2)O^8$	234	100,00	

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali. — Beim Kochen von 60 Th. in Wasser gelöstem Sauerkleesalz mit 9 Th. auf nassem Wege dargestelltem Antimonoxyd lösen sich blofs 6¾ Th. WENZEL. — 1. Man kocht gleiche Theile gepulvertes Spiefsglanzglas und übersaures oxalsaures Kali mit Wasser, lässt das Filtrat krystallisiren und reinigt durch Umkrystallisiren. LASSAIGNE (*J. Chim méd.* 3, 278; auch *Mag. Pharm.* 19, 142). — 2. Man kocht wässriges Sauerkleesalz mit überschüssigem Antimonoxyd. BUSSY (*J. Pharm.* 24, 616). — Weifse sternförmig vereinigte Nadeln, Lackmus röthend, von schwach schrumpfendem, dann scharfem Geschmack, dem Brechweinstein in emetischer Wirkung nachstehend. LASSAIGNE. Grofse schiefe 4seitige Säulen, BUSSY; durchsichtige Säulen, PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 291). — Sie verlieren bei 100° ihr Wasser (9,5 Proc.); doch scheint sich zugleich etwas Oxalsäure zu verflüchtigen. Die wässrige Lösung, mit viel Wasser verdünnt, trübt sich und setzt Antimonoxyd als weifses Pulver ab, und hält dann, neben unzersetztem Doppelsalz, Sauerkleesalz gelöst. BUSSY. Die wässrige Lösung wird durch Mineralsäuren und Alkalien unter Fällung zersetzt. Das Salz löst sich in 9,5 Th. Wasser von 9, in weniger heifsem. LASSAIGNE.

Berechnung der Krystalle nach BUSSY			BUSSY	PELIGOT
3 KO	141,6	25,08		
SbO^3	153	27,10	27,33	24,80 bis 26,2
12 C	72	12,75		13,70 bis 14,4
18 O	144	25,51		
6 HO	54	9,56	9,50	9,47 bis 12,0
	564,6	100,00		

Nach PELIGOT = 3 KO + SbO^3 + $7C^2O^3$ + 6Aq. — Nach LASSAIGNE halten die Krystalle 20,19 Proc. Wasser. Es fragt sich, ob das Salz von LASSAIGNE nicht verschieden war.

Oxalsaures Telluroxyd. — Die wässrige Oxalsäure löst nicht das trockne Telluroxyd, aber sein Hydrat, und liefert Krystallkörner, aus von einem Mittelpunct ausgehenden Strahlen bestehend, leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich. BERZELIUS.

Oxalsaures Wismuthoxyd. — Wässrige Oxalsäure schwärzt das Wismuth, ohne etwas aufzulösen; sie verbindet sich leicht mit dem Oxydhydrat zu einem weifsen Pulver; sie fällt aus dem salpetersauren Wismuthoxyd nach 1 Stunde durchsichtige vielseitige Körner, welche in Wasser nicht undurchsichtig werden, und, gleich dem weifsen Pulver, 50 Proc. Wismuth enthalten. BERGMAN. Im Verschlossenen geglüht gibt das Salz Wasser und Kohlensäure und lässt metallisches Wismuth. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 266).

Es hält 62,03 Proc. BiO^3, 9,12 C, 1,01 H und 27,84 O. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 64, 126). [Also wohl $C^{12}Bi^2O^{24} + 6 Aq$].

Wird das feingepulverte Salz längere Zeit mit Wasser ausgekocht, welches Oxalsäure entzieht, so bleibt ein weifses Krystallpulver, welches sich zwischen 200 und 240° unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, und sich nicht in kalter verdünnter Salpetersäure, wenig in concentrirter, aber ziemlich leicht in Salzsäure löst. HEINTZ (*Pogg*, 63, 90).

			HEINTZ
2 BiO^3	474	73,49	72,73
2 C^4O^6	144	22,32	23,10
3 HO	27	4,19	4,15
$2BiO^3,2C^4O^6+3Aq$	645	100,00	99,98

Oxalsaures Zinkoxyd. Ensteht als weifses Pulver: 1. Beim Behandeln von Zink mit Oxalsäure, unter lebhafter Gasentwicklung; — 2. beim Fällen des schwefel-, salz- oder salpeter-sauren Zinkoxyds durch Oxalsäure, welche das Zink vollständig ausscheidet. BERGMAN; — 3. Beim Fällen der Zinksalze mit normal oxalsaurem Kali. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 62). — Weifses, nicht krystallisches Pulver. SCHINDLER. — Es verliert über 100° alles Wasser, und liefert dann in stärkerer Hitze Kohlensäure und Kohlenoxyd, während ein Oxyd von besonderen Eigenschaften zurückbleibt. DULONG. Beim Glühen entwickelt es gleiche Maafse kohlensaures und Kohlenoxydgas, und lässt gelbweifses Zinkoxyd, welches beim Glühen an der Luft nicht an Gewicht zunimmt, also kein Suboxyd ist. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 351), PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 79, 112). Das zurückbleibende Zinkoxyd hat nichts Eigenthümliches, nur dass ihm bisweilen noch etwas Kohlensäure anhängt. MARCHAND (*Pogg.* 36, 144). — Das oxalsaure Zinkoxyd löst sich kaum in Wasser, aufser bei überschüssiger Säure. BERGMAN. Es löst sich in wässriger Salzsäure und in Ammoniak. THOMSON. Auch in kohlensaurem Ammoniak, aber selbst in der Hitze nur unvollständig in schwefel-, salz-, salpeter- und bernstein-saurem Ammoniak. WITTSTEIN (*Repert.* 17, 33). Nach BRETT löst es sich in heifsem salzsauren Ammoniak vollständig.

	Lufttrocken		SCHINDLER	MARCHAND
2 ZnO	80	42,55	42,59	42,93
C^4O^6	72	38,30	38,32	37,53
4 HO	36	19,15	19,09	19,54
$C^4Zn^2O^8 + 4Aq$	188	100,00	100,00	100,00

Oxalsaures Zinkoxyd-Ammoniak. — a. Scheidet sich in Nadeln ab, wenn man zu, mit Ammoniak übersättigtem, wässrigen Chlorzink Oxalsäure fügt. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 10, 63).

b. Sättigt man wässriges saures oxalsaures Ammoniak mit kohlensaurem Zinkoxyd unter längerer Digestion, so scheidet sich oxalsaures Zinkoxyd aus, und das Filtrat liefert beim Abdampfen milchweifse Warzen, welche langsam unter Wasserverlust verwittern, welche sich fast gar nicht in kaltem Wasser lösen, und welche durch heifses unter Abscheidung von oxalsaurem Zinkoxyd zersetzt werden. KAYSER (*Pogg.* 60, 140).

	b. Krystallisirt		Kayser
4 NH^3	68	14,98	16,86
2 ZnO	80	17,62	17,58
3 C^4O^6	216	47,58	46,24
10 HO	90	19,82	
$2[C^4(2NH^4)O^8] + C^4Zn^2O^8 + 6Aq$	454	100,00	

Oxalsaures Zinkoxyd-Kali. — Concentrirtes normal oxalsaures Kali, einige Zeit mit oxalsaurem Zinkoxyd gekocht, dann filtrirt, liefert beim Erkalten kleine durchsichtige Tafeln, welche verwittern, sich fast gar nicht in kaltem Wasser lösen, und durch kochendes durch Ausscheidung des oxalsauren Zinkoxyds zersetzt werden. Kayser.

			Kayser
KO	47,2	24,18	24,88
ZnO	40	20,49	18,66
C^4O^6	72	36,88	
4 HO	36	18,45	20,66
$C^4KZnO^8 + 4Aq$	195,2	100,00	

Oxalsaures Kadmiumoxyd. — Durch Fällung der Kadmiumsalze mittelst oxalsaurer Alkalien, Stromeyer, oder mittelst freier Oxalsäure, Marchand (*Pogg.* 38, 146). — Weifses Krystallpulver. Marchand. — Es verliert im Vacuum oder bei 100° nichts an Gewicht; im Verschlossenen bis zum Schmelzpuncte des Bleis erhitzt, entwickelt es Wasser, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas und lässt grünes Kadmiumsuboxyd (III, 51). Erhitzt man rasch über diese Temperatur hinaus, so scheidet sich Kohle ab, welche beim Glühen reducirend wirkt, so dass ein Gemenge von Metall und Oxyd bleibt. Marchand. — Es löst sich nicht in Wasser, Stromeyer; auch nicht in oxalsäurehaltendem, Children; aber leicht in kaltem wässrigen Salmiak, Brett, so wie in Ammoniak und schwefel-, salpeter- und bernstein-saurem Ammoniak. Wittstein.

			Marchand
2 CdO	128	54,24	53,81
C^4O^6	72	30,51	30,19
4 HO	36	15,25	16,00
$C^4Cd^2O^8 + 4Aq$	236	100,00	100,00

Oxalsaures Zinnoxydul. — a. *Normal.* — In erwärmter wässriger Oxalsäure schwärzt sich das Zinn zuerst unter Gasentwicklung, und bedeckt sich dann mit einem weifsen Pulver, während sich viel Zinn in der Flüssigkeit löst. Bergman. Der Niederschlag, welchen Oxalsäure mit essigsaurem Zinnoxydul erzeugt, gibt bei der trocknen Destillation Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und brenzliches Oel, und lässt hellbraunes Zinnoxydul. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 54, 266). — Es löst sich in warmem salzsauren und salpetersauren Ammoniak. Brett.

b. *Saures.* — Die mit Zinn digerirte wässrige Oxalsäure (s. o.) schmeckt herb, röthet Lackmus, und liefert Säulen, und beim Abdampfen zur Trockne eine hornartige Masse, deren wässrige Lösung mit Alkalien einen starken Niederschlag gibt. Bergman.

Auch das *Zinnoxyd* löst sich leicht in Oxalsäure. Bergman.

Oxalsaures Bleioxyd. — a. *Basisch.* — Es wird beim Fäl-

len des wässrigen drittel-essigsauren Bleioxyds durch normal oxalsaures Ammoniak oder beim Kochen des normal oxalsauren Bleioxyds mit wässrigem drittel-essigsauren Bleioxyd (welches hierbei in Bleizucker übergeht) als weifses Pulver erhalten, und beim Mischen einer kochenden Lösung des Oxamids mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, dann mit etwas Ammoniak in weifsen glänzenden zart anzufühlenden Blättchen. — Es zerfällt an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure in ein Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd und normal oxalsaurem Bleioxyd. Essigsäure entzieht ihm das überschüssige Bleioxyd; eben so kochendes wässriges salpetersaures Bleioxyd, welches dadurch basisch wird. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 79, 104; auch *Ann. Pharm.* 42, 206; auch *J. pr. Chem.* 25, 487).

			Pelouze
6 PbO	672	90,32	90,5
C^4O^6	72	9,68	9,5
$4PbO + C^4Pb^2O^8$	744	100,00	100,0

b. *Normal.* — Wird durch Oxalsäure aus allen gelösten Bleisalzen als weifses Pulver gefällt. Bergman. Lässt sich auch in Nadeln erhalten. Berzelius (*Lehrb.*). — Es entwickelt, in einer Retorte behutsam erhitzt, Kohlensäure mit weniger Kohlenoxydgas und lässt Bleisuboxyd. Dulong, Boussingault, Pelouze (III, 101) Die Zersetzung findet bei 300° statt, und liefert fortwährend 3 M. kohlensaures Gas auf 1 M. Kohlenoxydgas; blofs zuletzt, wenn man die Hitze etwas über 300° steigert, um die Zersetzung vollständig zu machen, nimmt die Kohlensäure etwas zu. Pelouze. $C^4Pb^2O^8 = Pb^2O + 3CO^2 + CO$. — Ein Gemenge des trocknen Salzes verpufft mit Kaliumstückchen noch unter der Hitze, bei welcher das Bleisalz für sich zersetzt wird, heftig, unter Zerschmetterung der Röhre, in welcher man Blei und Kali, aber keine Kohle wahrnimmt. Serullas (*J. Pharm.* 12, 575). — Das Salz löst sich nicht in Wasser, aber ein wenig in wässriger Oxalsäure, Bergman; nicht in Essigsäure. Vauquelin. Es löst sich in warmem wässrigen salzsauren Ammoniak, Brett; auch in kochendem salpetersauren und bernsteinsauren Ammoniak, aber nicht in ätzendem und kohlensaurem, Wittstein (*Repert.* 63, 330). Es löst sich in Salpetersäure.

Bei 140° getrocknet			Berzelius (*Ann. Chim.* 94, 180)	(*Pogg.* 47, 199)
2 PbO	224	75,676	75,46	75,479
C^4O^6	72	24,324	24,54	24,521
$C^4Pb^2O^8$	296	100,000	100,00	100,000

Oxal- und salpeter-saures Bleioxyd. — a. *Basisch.* — $4PbO,C^4Pb^2O^8+6(PbO,NO^5)+6Aq$. — Es fällt beim Kochen des Oxamids mit concentrirtem salpetersauren Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak noch während des Kochens in weifsen glänzenden Krystallkörnern nieder, welche mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Bei zu langem Kochen gehen sie, wenn die Flüssigkeit noch einfach-salpetersaures Bleioxyd hält (welches hierbei zu halb-saurem wird) in das folgende Salz b über. Das Salz a entsteht auch, wenn man das basische oxalsaure Bleioxyd mit der Lösung von salpetersaurem Bleioxyd in der doppelten Wassermenge

nicht zu lange kocht, damit es nicht zu Salz b werde. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 79, 104).

b. *Normal.* — $C^4Pb^2O^8 + 2(PbO,NO^5) + 4Aq$. — Von JOHNSTON (*Phil. Mag. J.*, 13, 25; auch *N. Br. Arch.* 15, 166) und von DUJARDIN (*Institut.* 1838, Januar; auch *J. pr. Chem.* 15, 308) entdeckt. — 1. Man fügt zu einem Gemisch von verdünnter Oxalsäure und viel Salpetersäure Bleizuckerlösung, oder zu einem Gemisch von verdünntem Bleizucker und Salpetersäure verdünnte Oxalsäure; oder man versetzt Bleiessig mit viel Salpetersäure, und fügt dazu langsam verdünnte Oxalsäure. Es fallen bald glänzende Blätter des Doppelsalzes nieder, um so langsamer, je mehr es an Oxalsäure fehlt. JOHNSTON. — 2. Aus der Lösung des oxalsauren Bleioxyds in warmer verdünnter Salpetersäure schiefst das Salz an. DUJARDIN. — 3. Man kocht normal oxalsaures Bleioxyd mit concentrirtem salpetersauren Bleioxyd. PELOUZE. Man darf die Krystalle nicht mit Wasser waschen. JOHNSTON. — Weifse perlglänzende 6seitige Blätter, mit, der Länge nach gestreiften, Flächen, und lange Nadeln. JOHNSTON; schiefe rhombische Säulen, MILLER; rhombische Tafeln, DUJARDIN; 6seitige Tafeln, PELOUZE.

	Krystallisirt		JOHNSTON
4 PbO	448	67,47	67,28
2 NO^5	108	16,27	
C^4O^6	72	10,84	
4 HO	36	5,42	5,28
$C^4Pb^2O^8+2(PbO,NO^5)+4Aq$	664	100,00	

Das Salz verliert bei 100° nichts, aber gegen 260° 5,28 Proc. Wasser, entwickelt noch unter 300° salpetrige Dämpfe, und lässt kohlensaures Bleioxyd, welches bei stärkerem Erhitzen in Bleioxyd übergeht. JOHNSTON, DUJARDIN. Es wird durch Wasser zersetzt, besonders schnell, wenn es nicht bei 100° getrocknet wurde. Kochendes Wasser zieht fast alles salpetersaure Bleioxyd aus, so dass 52,35 Proc. eines Gemenges von oxalsaurem Bleioxyd und wenig unzersetztem Doppelsalz bleiben. JOHNSTON. Kaltes Wasser wirkt sehr langsam zersetzend, kochendes schnell. PELOUZE. Das Salz löst sich in warmer Salpetersäure, und schiefst beim Erkalten wieder an. DUJARDIN.

Oxalsaures Bleioxyd-Kali. — Sauerkleesalz, mit Bleioxydhydrat digerirt, löst etwas auf, und liefert kleine luftbeständige, durch Alkalien zersetzbare Nadeln. WENZEL.

Oxalsaures Chromoxyd-Bleioxyd. — $3(PbO,C^2O^3)+Cr^2O^3,3C^2O^3 +15Aq$ [$=C^{12}Pb^3Cr^2O^{24}+15Aq$]. — Die Lösung des blauen oxalsauren Chromoxydkalis gibt mit Bleizucker einen blaugrauen Niederschlag, der bei 100° nichts verliert, und der sich im noch feuchten Zustande in kochendem oxalsauren Chromoxyd löst, aber beim Erkalten wieder unverändert daraus abscheidet. BERLIN.

Oxalsaures Eisenoxydul. — a. *Normal.* — Findet sich in Braunkohlenlagern als *Humboldtit* oder *Eisenresin*, gelb, von 2,13 spec. Gew., selten in haarförmigen Krystallen, meistens derb, von theils fasrigem, theils körnigem, theils dichtem Bruche, etwas härter als Gyps. BREITHAUPT (*Gilb.* 70, 426). MARIANO DE RIVERO u. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 18, 207; Ausz. *Schw.* 33, 426).

Darstellung. 1. Das Eisen löst sich unter Wasserstoffgasentwicklung anfangs als saures Salz, worauf bei weiterer Sättigung

mit Eisenoxydul normales niederfällt. BERZELIUS (*Lehrb.*). — 2. Man fällt schwefelsaures Eisenoxydul durch Oxalsäure. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 339). Das Eisen wird fast vollständig gefällt; dampft man noch das Filtrat ab, so setzt sich auch das letzte oxalsaure Eisenoxydul nieder, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit hält neben der Schwefelsäure nur eine Spur Eisen. A. VOGEL. — 3. Man fällt den Eisenvitriol durch normal oxalsaures Kali. RAMMELSBERG (*Pogg.* 46, 283; 53, 633; 68, 276). — 4. Setzt man die Lösung des oxalsauren Eisenoxyds in wässriger Oxalsäure der Sonne aus, so fällt unter Kohlensäureentwicklung oxalsaures Oxydul nieder. DÖBEREINER (*Schw.* 62, 90). Diesen Niederschlag nennt DÖBEREINER *Lichthumboldtit.*

Nach 2) hellgelbes Pulver, A. VOGEL; nach 4) kleine citronengelbe glänzende Krystalle, DÖBEREINER.

	Natürlich		RAMMELSB.	VAUQUELIN
2 FeO	72	42,11	41,13	53,86
C^4O^6	72	42,11	42,40	
3 HO	27	15,78	16,47	
$C^4Fe^2O^8 + 3Aq$	171	100,00	100,00	

	Künstlich		RAMMELSB. 3)
2 FeO	72	40	38,98
C^4O^6	72	40	
4 HO	36	20	
$C^4Fe^2O^8 + 4Aq$	180	100	

Auch in seinem Lichthumboldtit fand DÖBEREINER schon vor RAMMELSBERG 4 At. Aq.

Nach gutem Trocknen in der Retorte geglüht, zerfällt das Salz gröfstentheils in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd und in ein Gemenge von Eisenoxydoxydul und wenig Kohle-haltendem Eisen. Es bleibt metallisches Eisen. MAGNUS (*Pogg.* 3, 88). — Das nach 4) erhaltene Salz entwickelt zuerst 21,6 Proc. Wasser, dann 2 Maafse Kohlenoxydgas auf 3 M. kohlensaures Gas, und lässt 39 Proc. pyrophorisches grauschwarzes Pulver, aus Eisenoxydul und Kohleneisen bestehend, und bei heftigem Glühen in der Retorte unter Entwicklung von Kohlenoxyd in ein Gemenge von Eisen und Eisenoxydul übergehend. DÖBEREINER (*Schw.* 62, 96). — Es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxyd und es bleibt Oxydoxydul, welches beim Lösen in Salzsäure kein Wasserstoffgas entwickelt, und beim Lösen in Salpetersalzsäure keine Kohle lässt, und welches beim Glühen an der Luft an Gewicht zunimmt. BÖTTGER (*Beiträge* 2, 43). — Salz 3) lässt 41,83 Proc. Rückstand, welcher beim Glühen an der Luft 44,31 Proc. des Salzes Eisenoxyd und eine Menge von Kohlensäure liefert, welche 0,33 Proc. Kohlenstoff entspricht. Da aber 100 Th. Salz 31,11 Th. Eisen halten, so erhält man durch Abziehen dieser 31,11 Th. Eisen und der 0,33 Th. Kohlenstoff von dem 41,83 betragenden Rückstande 10,39 Sauerstoff in demselben. Der Rückstand ist also, bis auf die 0,33 Proc. Kohle, BERTHIER's Eisenoxydoxydul Fe^6O^7 (III, 180), denn 10,39 (Sauerstoff) : 31,11 (Eisen) = 7 . 8 : 167 (und 6 . 28 = 168). — Da endlich 100 Th. Salz 13,33 Th. Kohlenstoff und 35,56 Sauerstoff (aufser dem des Wassers) halten, und hiervon 0,33 Th. Kohlenstoff und 10,39 Sauerstoff im Rückstande geblieben sind, so haben sich 13 Th. Kohlenstoff mit 25,17 Th. Sauerstoff entwickelt, ohne Zweifel als ein Gemenge von ungefähr 5 Maafs Kohlenoxydgas und 4 M. kohlensaurem Gas [oder genauer von 10 : 9]. RAMMELSBERG.

Wässriges kohlensaures Kali und Natron, und vorzüglich leicht Ammoniak, entziehen dem natürlichen Salze die Oxalsäure, RIVERO, VAUQUELIN; eben so wirkt Kali und kohlensaures Kali auf das künstliche Salz. A. VOGEL. Beim Kochen mit wässrigem phosphorsauren Natron erhält man oxalsaures Natron und phosphorsaures Eisenoxydul. — Das natürliche Salz löst sich nicht in Wasser, RIVERO u.

VAUQUELIN; das künstliche löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem, A. VOGEL. Es löst sich nicht in Vitriolöl, aber in warmer verdünnter Schwefelsäure, welche beim Abdampfen wieder das hellgelbe Pulver absetzt. Es löst sich in kalter concentrirter Salzsäure, und kaum in kalter und nur wenig in kochender Oxalsäure. A. VOGEL.

b. *Saures?* — Eisen, mit wässriger Oxalsäure hingestellt, bildet unter Wasserstoffgasentwicklung eine schrumpfend und süfs schmeckende Flüssigkeit, welche gelbgrüne, saure, in der Wärme verwitternde, leicht in Wasser lösliche Säulen absetzt. BERGMAN. — Hiermit stimmt A. VOGEL's obige Angabe von der geringen Löslichkeit des normalen Salzes in Oxalsäure nicht überein. Vielleicht erklärt sich dieser Wiederspruch aus BERTHIER's Beobachtung, dass wässriges saures oxalsaures Eisenoxyd viel oxalsaures Eisenoxydul löst, und BERGMAN's Krystalle sind vielleicht oxalsaures Eisenoxydoxydul, wie auch BARRESWIL die Vermuthung ausspricht, dass das grüne oxalsaure Eisen ein Oxydoxydulsalz sein möge.

Oxalsaures Eisenoxyd. — a. *Normal.* — Durch Behandeln des Oxydhydrats mit nicht überschüssiger Oxalsäure, BERGMAN, oder Fällen eines Oxydsalzes mittelst eines nicht überschüssigen oxalsauren Alkalis, welches nur langsam einen Niederschlag bewirkt, BUCHOLZ (*N. Gehl.* 9, 678). — Citronengelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches beim Kochen mit Wasser einen Ocher ausscheidet. BERGMAN.

b. *Saures.* Das Salz a löst sich in wässriger Oxalsäure. LAUGIER. Die saure Lösung hält sich im Dunkeln, selbst bei 100°, unverändert; aber in der Sonne oder, nur langsamer, im Tageslichte, färbt sie sich unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure grüngelb und setzt Krystalle von oxalsaurem Eisenoxydul ab, bis alles Eisen hierin verwandelt, und die Flüssigkeit entfärbt ist. DÖBEREINER (*Schw.* 62, 90). $C^{12}Fe^4O^{24} = 2(C^4Fe^2O^8) + 4\,CO^2$. — Die saure Lösung vermag viel oxalsaures Manganoxydul oder Eisenoxydul aufzunehmen. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 89).

Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak. — Die grüne Lösung des Eisenoxydhydrats in warmem wässrigen sauren oxalsauren Ammoniak gibt beim Erkalten kleine schwach rhombische Oktaeder. — Das Salz wird im Lichte gelblich durch Bildung von oxalsaurem Eisenoxydul; besonders schnell das Pulver, dessen grünweifse Farbe in der Sonne fast sogleich in Ochergelb übergeht; eben so entwickelt die wässrige Lösung im Sonnenlichte Kohlensäure, und setzt unter Entfärbung oxalsaures Eisenoxydul als gelbes Pulver ab. Das Salz löst sich in 1,1 Th. Wasser von 20°, und in 0,79 Th. kochendem.

	Krystallisirt		BUSSY
3 NH^3	51	13,64	
Fe^2O^3	80	21,38	21,00
3 C^4O^6	216	57,76	57,85
3 HO	27	7,22	
$C^{12}(3NH^4,Fe^2)O^{24}$	374	100,00	

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali. — 1. Man löst Eisenoxydhydrat in heifsem wässrigen Sauerkleesalz bis zur Sättigung, filtrirt und erkältet. WENZEL (*Verwandtschaft.* 318), BUSSY, GRAHAM. Auf der Bildung dieses löslichen Salzes beruht der Nutzen des Sauerkleesalzes bei Rost-

flecken. — 2. Ein Gemisch von wässrigem Anderthalb-Chloreisen und normal oxalsaurem Kali setzt erst gelbes pulvriges oxalsaures Eisenoxyd ab, hierauf das Doppelsalz. BUCHOLZ (*N. Gehl.* 9, 679). — Dunkelgrüne rhomboidale Krystalle. WENZEL. Apfelgrüne, kleine platte 4seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, von füfsem, wenig eisenhaften Geschmack. BUCHOLZ. Grofse smaragdgrüne Krystalle von schrumpfendem, etwas süfslichen Geschmack. BUSSY. Apfelgrüne Blätter. GRAHAM. — Die Krystalle verwittern an der Luft, und erleiden für sich, so wie in der wässrigen Lösung, dieselbe Zersetzung durch das Licht, wie die des Ammoniakdoppelsalzes. BUSSY. Sie verwittern nur in sehr trockner Luft, wobei sie braun und undurchsichtig werden. GRAHAM. Sie verlieren bei 100° 11,12 Proc. Wasser, BUSSY, 10,56 Proc. GRAHAM, und sie werden bei 160° theilweise zersetzt, GRAHAM. Das Salz zersetzt sich erst bei 300°, und verwandelt sich unter Entwicklung von Kohlensäure in ein gelbes Pulver, welches ein Gemenge von oxalsaurem Kali und oxalsaurem Eisenoxydul zu sein scheint, da es sich anfangs in Wasser löst, dann aber schnell oxalsaures Eisenoxydul absetzt, während oxalsaures Eisenoxydkali gelöst bleibt. BUSSY. — Die Krystalle lösen sich in 14,3 Th. kaltem und in 4 Th. kochendem Wasser zu einer grünen (blassgelbgrünen, BUCHOLZ) Lackmus röthenden Flüssigkeit. BUSSY.

	Krystallisirt		BUSSY	GRAHAM
3 KO	141,6	28,80	28,62	29,07
Fe^2O^3	80	16,27	16,00	16,13
3 C^4O^6	216	43,94		43,74
6 HO	54	10,99	11,12	10,56
$C^{12}K^3Fe^2O^{24}$	491,6	100,00		99,50

MITSCHERLICH (*Pogg.* 43, 126) erwähnt eines ähnlichen Doppelsalzes, in welchem jedoch der Sauerstoff des Eisenoxyds das Dreifache von dem des Kalis beträgt, und welches beim Glühen Eisenoxyd-Kali, frei von Kohlensäure, zurücklässt — Die Lösung des Eisenoxyds in übersaurem oxalsaurem Kali trocknet beim Abdampfen zu einem braunen Gummi aus. CROFT (*Phil. Mag. J.* 21, 200).

Oxalsaures Eisenoxyd-Natron. — Die Lösung des Eisenoxydhydrats in wässrigem sauren oxalsauren Natron liefert grofse smaragdgrüne Krystalle, Sie verlieren bei 300° 12,2 Proc. Wasser, BUSSY; sie verlieren bei 100° 4 At., während 6 bleiben, GRAHAM. Das trockne Salz zersetzt sich bei 300°, ganz wie das Kalidoppelsalz. BUSSY. Es löst sich in 2 Th. Wasser von 20°, in 0,6 Th. kochendem. BUSSY.

Berechnung nach BUSSY			BUSSY
3 NaO	93,6	21,10	20,97
Fe^2O^3	80	18,04	17,33
3 C^4O^6	216	48,69	
6 HO	54	12,17	12,20
$C^{12}Na^3Fe^2O^{24}+6Aq$	443,6	100,00	

Berechnung nach GRAHAM			GRAHAM
3 NaO	93,6	19,52	19,66
Fe^2O^3	80	16,68	16,56
3 C^4O^6	216	45,03	45,51
10 HO	90	18,77	18,27
$C^{12}Na^3Fe^2O^{24}+10Aq$	479,6	100,00	100,00

Oxalsaurer Eisenoxyd-Baryt. — $C^{12}Ba^3Fe^2O^{24}$ + 7 Aq und + 21 Aq. — Man fällt concentrirtes oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak durch Anderthalb-Chloreisen, und reinigt den Niederschlag durch Krystallisiren aus heifsem Wasser. Grüngelbe, seidenglänzende Nadeln. Sie werden sowohl im trocknen Zustande, als in der wässrigen Lösung durch das Sonnenlicht unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt. Ammoniak, Kali und Natron nimmt daraus die Säure des Eisenoxyds auf, und scheidet Eisenoxyd und oxalsauren Baryt ab. Sie lösen sich kaum in kaltem, aber in 30 Th. kochendem Wasser. Rees Reece.

Oxalsaurer Eisenoxyd-Strontian. — $C^{12}Sr^3Fe^2O^{24}$ + 18 Aq. Von ihm gilt ganz dasselbe wie vom Barytsalze. Reece.

Oxalsaurer Eisenoxyd-Kalk. — Hat dieselbe Zusammensetzung, doch lässt sich sein Wassergehalt nicht angeben, da er nicht krystallisirt. Uebrigens zeigt er gleiche Verhältnisse. Wegen der Bildung dieses nicht unlöslichen Salzes wird Kalk aus sauren Lösungen, die zugleich Eisenoxyd halten, durch Oxalsäure nicht oder, bei grofser Concentration, nur einem Theile nach gefällt, und, um die vollständige Fällung zu bewirken, ist das beim oxalsauren Chromoxydkalk (IV, 845) angeführte Verfahren einzuschlagen. Reece.

Oxalsaures Kobaltoxydul. — a. *Basisch.* — Wird aus dem, in ausgekochtem, dann bei abgehaltener Luft erkälteten Wasser, vertheilten normalen Salze durch Kali als blauer Körper abgeschieden, welcher selbst bei sehr überschüssigem Kali blau bleibt, also den Rest der Oxalsäure nicht verliert, aufser beim Erhitzen, wodurch es rasch in rothes Oxydulhydrat verwandelt wird. Durch Waschen des Niederschlags mit ausgekochtem Wasser bei abgehaltner Luft, Auspressen zwischen Papier, und Trocknen im Vacuum erhält man das Salz als blaugrünes Pulver, welches beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen Wasser und Kohlensäure entwickelt, und ein Gemenge von Metall und Oxydul lässt. Winckelblech (*Ann. Pharm.* 13, 158).

			Winckelblech
6 CoO	225	67,57	67,55
C^4O^6	72	21,62	22,08
4 HO	36	10,81	10,37
$4CoO,C^4Co^2O^8$ + 4Aq	333	100,00	100,00

b. *Normal.* — Es bildet sich beim Einwirken kalter wässriger Oxalsäure auf metallisches Kobalt, Bergman; es fällt nieder beim Versetzen anderer gelösten Kobaltoxydulsalze mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kali. Wird am besten erhalten durch Digestion von kohlensaurem Kobaltoxydul mit überschüssiger wässriger Oxalsäure, die nur wenig oxalsaures Kobaltoxydul löst, aber alles etwa vorhandene Eisenoxyd entzieht. Laugier. Rosenrothes, Lackmus nicht röthendes Pulver. — Das lufttrockne Salz ist CoO,C^2O^3 + 2Aq (= $C^4Co^2O^8$ + 4 Aq) und lässt sich durch behutsames Erhitzen von allem Wasser befreien; aber bei weiterem Erhitzen an der Luft entzündet es sich und lässt Oxyd [Oxydoxydul]; bei abgehaltener Luft bis zum Glühen erhitzt, zerfällt das lufttrockne Salz in 19,57 Proc. Wasser, 47,57 Kohlensäure und 32,86 metallisches Kobalt. Döbereiner (*Schw.* 28, 161). — Das Salz ist in Wasser und wässriger Oxalsäure fast unlöslich; nach Winckelblech braucht es von kochender wässriger Oxalsäure 40000 Th. In wässrigem Ammoniak löst es sich ziemlich leicht,

noch leichter in wässrigem kohlensauren Ammoniak. Auch in heifsem wässrigen schwefel-, salz-, salpeter- und bernstein-sauren Ammoniak löst es sich ein wenig, mit hellrother Farbe, sich beim Erkalten wieder ausscheidend. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 35).

			DÖBEREINER	WINCKELBLECH
2 CoO	75	40,99	41,77	41,22
C^4O^6	72	39,34		39,59
4 HO	36	19,67	19,57	19,62
$C^4Co^2O^8 + 4\,Aq$	183	100,00		100,43

Oxalsaures Kobaltoxydoxydul. — Wässrige Oxalsäure, nahe bei 0° mit Kobaltoxydhydrat zusammengestellt, bildet unter Kohlensäureentwicklung, neben etwas sich ausscheidendem oxalsauren Kobaltoxydul, eine sattgrüne Lösung des Oxydoxydulsalzes, welche, unter einer lufthaltigen Glocke über Vitriolöl verdunstet, dunkelgrüne seidenglänzende Nadeln liefert. Diese lösen sich leicht wieder in Wasser mit der Farbe des wässrigen mangansauren Kalis. Die Lösung zersetzt sich schon unter 50° langsam in Kohlensäure und oxalsaures Oxydul, und im Lichte auch schon bei Mittelwärme innerhalb einiger Monate, wobei sich das Oxydulsalz in kleinen Krystallen ausscheidet. Hydrothion wirkt auf die grüne Lösung nur langsam zersetzend. Kali gibt mit der Lösung einen braunen Niederschlag, kohlensaures Kali einen grünen, der sich an der Luft, wohl unter Verlust von Kohlensäure, bräunt. Ammoniak gibt blofs mit der concentrirten einen Niederschlag, und zwar einen braunen. Kohlensaurer Baryt oder Kalk wirken nicht zersetzeud, sondern entziehen blofs die überschüssige Oxalsäure. Salz- oder salpeter-saurer Kalk gibt keinen Niederschlag. Cyankalium gibt einen weifsen, wohl von einer entsprechenden Cyanverbindung. Blutlaugensalz gibt allmälig, besonders in der sauren Lösung, einen blauen Niederschlag, dem Berlinerblau ähnlich.

Wasserfrei		
Co^3O^4	120,5	45,56
2 C^4O^6	144	54,44
$C^8Co^3O^{16}$	264,5	100,00

$= CoO,C^2O^3 + Co^2O^3,3C^2O^3$; sofern beim Kochen der grünen Lösung, unter Bildung von Oxydulsalz, $^1/_4$ des in der Oxalsäure enthaltenen Kohlenstoffs als Kohlensäure entweicht. WINCKELBLECH.

Oxalsaures Kobaltoxydul mit Ammoniak. — Das oxalsaure Kobaltoxydul löst sich mit rother Farbe in wässrigem Ammoniak, sparsam in verdünntem, reichlicher in concentrirtem, schneller beim Erwärmen; und liefert beim Verdunsten an der Luft columbinrothe Blättchen, Nadeln und Warzen, die sich leicht in kaltem, und noch leichter in heifsem Wasser lösen, und beim Glühen an der Luft Kobaltoxyd [Oxydoxydul) lassen. LAUGIER. — Schüttelt man das oxalsaure Kobaltoxydul in einer verschlossenen Flasche mit warmem wässrigen Ammoniak, so löst es sich vollständig in der 30fachen Menge. Beim Luftzutritt scheidet sich hierbei, wenn die Arbeit nicht beschleunigt wird, ein Theil des Kobalts in höher oxydirtem Zustande als schmutzig violettes Pulver aus, welches sich selbst in viel kochendem Ammoniak nicht löst, sondern blofs Oxalsäure an dasselbe abtritt, immer brauner wird, und, nach dem Waschen, mit Salzsäure Chlor und mit Kali Ammoniak entwickelt. WINCKELBLECH. — Die ammoniakalische Lösung gibt mit Kali

einen blauen Niederschlag; beim Verdunsten an der Luft setzt sie hochrothe Krystallrinden ab, die sich unter Abscheidung von viel braunem Kobaltoxyd in Wasser lösen zu einer Flüssigkeit, welche mit Kali einen minder rein blauen Niederschlag gibt, also nicht blofs Oxydul enthält. WINCKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 273).

Bevor sich das oxalsaure Oxydul im Ammoniak löst, färbt es sich durch Aufnahme von Ammoniak hochroth, wird aber, von der Flüssigkeit durch's Filter getrennt, beim Trocknen unter Ammoniakverlust wieder hellroth und zeigt jetzt denselben Wassergehalt, wie vor der Behandlung mit Ammoniak. WINCKELBLECH.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Ammoniak. — Das oxalsaure Kobaltoxydul löst sich in wässrigem normal oxalsauren Ammoniak in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell zu einer kermesinrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts absetzt, aber bei freiwilligem Verdunsten kleine blassrothe Krystalle liefert. Diese sind, so wie auch die Mutterlauge, neutral, verwittern an der Luft oberflächlich unter weifser Färbung, und lassen, bei abgehaltener Luft geglüht, unter Schmelzung und blauer Färbung 4,01 Proc. metallisches Kobalt in stahlglänzenden Blättchen. In kaltem Wasser ist dieses Salz wenig löslich, in kochendem nach jedem Verhältnisse; 50 Th. Wasser erhalten durch 1 Th. Salz eine stärker rothe Färbung als das Salz selbst besitzt. Da die Krystalle 4,98 Proc. Kobaltoxydul und 47,20 hypoth. trockne Oxalsäure halten, so ist ihre Formel wahrscheinlich $= 9(NH^3,C^2O^3) + CoO,C^2O^3 + 24$ Aq. WINCKELBLECH.

Die Lösung dieses Salzes entfärbt sich bei Zusatz von Ammoniak in einigen Minuten, und setzt fast alles Kobalt als hellbraunes Pulver ab. Dieses *basische Doppelsalz* gibt beim Glühen Ammoniak und 27,36 Proc. pulvriges Metall; es entwickelt mit heifsem Kali Ammoniak, unter Ausscheidung von blauem Oxydul, und löst sich nicht in Wasser und nur theilweise in Ammoniak. Es hält 34,71 Proc. Oxydul und 32,99 hypothetisch trockne Oxalsäure, ist also wohl $3NH^3,6CoO,6C^2O^3,18Aq$. WINCKELBLECH. [$= NH^3,2CoO,2C^2O^3,6Aq = NH^3,C^4Co^2O^8 + 6Aq$.]

Oxalsaures Kobaltoxyd mit Ammoniak. — Die Lösung des oxalsauren Kobaltoxyduls in concentrirtem Ammoniak, in Luft- oder Sauerstoffgas-haltenden Gefäfsen hingestellt, setzt bei abgehaltener Kohlensäure allmälig hyacinthrothe glänzende grofse vielflächige Körner ab. Sie sind durch Lösen in heifsem wässrigen kohlensauren Ammoniak, Filtriren und Erkälten zu reinigen. Sie verlieren bei 100° 1,17 Procent; bei stärkerem Erhitzen verknistern sie schwach, färben sich unter Entwicklung von Ammoniak violett, hierauf schwarz, und lassen beim Glühen im Verschlossenen stahlgraues Kobalt, von der Form der Krystallstücke, jedoch sehr zusammengeschrumpft. — Sie entwickeln beim Kochen mit Kali Ammoniak, unter Ausscheidung braunen Oxydhydrats. Sie lösen sich kaum in Wasser und wässrigem Ammoniak, aber ziemlich in heifsem kohlensauren Ammoniak. GM.

Lufttrockne Krystalle			GM.	
12 NH^3	204	31,87	30,36 bis	31,83
12 C	72	11,25	10,70	10,84
4 Co	118	18,44	18,05	18,74
24 O	192	30,00		
6 Aq	54	8,44		
$12NH^3+C^{12}Co^4O^{24}+6Aq$	640	100,00		

100 Th. liefern beim Verbrennen mit Kupferoxyd (worüber Kupferfeile) 30,21 bis 39,75 Th. Kohlensäure und 58,23 bis 59,83 Th. Wasser; die Rechnung gibt 59,06. Also nicht *oxal-* und *kobalt-saures Ammoniak*, wie ich früher vermuthete.

Oxalsaures Kobaltoxydoxydul-Ammoniak. — Durch Mischen der grünen Lösung des oxalsauren Kobaltoxydoxyduls mit normal oxalsaurem Ammoniak, und Verdunsten im Vacuum. Sehr kleine grüne Krystalle, sehr leicht in Wasser löslich. WINCKELBLECH.

Das oxalsaure Kobaltoxydul löst sich ziemlich reichlich in wässrigem *kohlensauren Ammoniak*. Die kermesinrothe Lösung lässt an der Luft nichts niederfallen.

Basisch oxalsaures Kobaltoxydul-Kali. — Scheidet sich aus der Lösung des oxalsauren Kobaltoxyduls in kochendem normal oxalsauren Kali beim Erkalten in rosenrothen rhombischen Krystallen aus; entsteht auch bei längerem Verweilen des oxalsauren Kobaltoxydoxydulkalis im Vacuum über Vitriolöl. Die Krystalle werden beim Glühen vorübergehend blau und lassen Kobalt mit kohlensaurem Kali. Sie lösen sich nicht in Wasser. WINCKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 166).

Oxalsaures Kobaltoxydoxydul-Kali. — Durch Mischen der grünen Lösung des oxalsauren Kobaltoxydoxyduls mit normal oxalsaurem Kali und schnelles Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl. Grüne, sehr kleine, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. Sie zerfallen bei längerem Verweilen in Vacuum in kohlensaures Gas und in das vorhergehende Salz. WINCKELBLECH.

Oxalsaures Nickeloxydul. — Die wässrige Säure greift nicht das Metall an; sie verbindet sich in der Wärme mit dem Hydrat und Carbonat; sie fällt das Oxydul aus sämmtlichen einfachen Salzen so vollständig, dass nur wenig oxalsaures Nickeloxydul in der freigewordenen Säure aufgelöst bleibt; die Doppelsalze zersetzt sie nur unvollkommen. Normal oxalsaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt nicht die Nickelsalze, TUPPUTI. Mit oxalsaurem Kali erfolgt der Niederschlag nach einiger Zeit, und bleibt blofs aus, wenn das Kalisalz überschüssig ist. GM. — Grünlich weifse Flocken, anfangs geschmacklos, dann ein wenig metallisch schmeckend. TUPPUTI. Das trockne Salz liefert, in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, 19,43 Proc. Wasser, 45,86 Proc. Kohlensäure und 32,14 Proc. metallisches Nickel, ist also $NiO,C^2O^3 + 2 Aq$ [$=C^4Ni^2O^8 + 4 Aq$]; beim Erhitzen an der Luft verliert das Salz zuerst Wasser, entzündet sich dann, und lässt schwarzes Oxyd. DÖBEREINER (*Schw.* 26, 384; 28, 160). — Es löst sich nicht in Wasser und nur sehr wenig in kochender wässriger Oxalsäure, aber ziemlich leicht in stärkern Mineralsäuren. TUPPUTI (*Ann. Chim.* 78, 162). Es löst sich leicht in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, und unvollständig in schwefel-, salz-, salpeter- und bernstein-saurem. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 36).

Oxalsaures Nickeloxydul mit Ammoniak. — 1. Die violettblaue Lösung des oxalsauren Nickeloxyduls in wässrigem Ammoniak entfärbt sich allmälig an der Luft unter Verdunsten von Ammoniak und Absatz blassbläulichgrüner Rinden, welche aus büschelförmig vereinigten zarten Nadeln zusammengesetzt sind. LAUGIER. — 2. Die wässrige Lösung des oxalsauren Nickeloxydul-Ammoniaks lässt bei Zusatz von wenig Ammoniak dasselbe Salz als sehr blassgrünen Niederschlag

fallen, der beim Trocknen noch blasser wird. WINCKELBLECH. — Das Salz lässt beim Glühen im Verschlossenen Kohle-haltendes Nickel; es löst sich nicht in Wasser, aber in Ammoniak. LAUGIER. Es entwickelt mit Kali Ammoniak. WINCKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 278).

			WINCKELBLECH Darst. 1)	2)
NH^3	17	7,80	7,55	7,51
2 NiO	75	34,40	32,88	32,52
C^4O^6	72	33,03	31,71	31,91
6 HO	54	24,77	27,72	27,57
$NH^3 + C^4Ni^2O^8 + 6Aq$	218	100,00	99,86	99,51

WINCKELBLECH verdreifacht die Formel zu: $3NH^3,2C^2O^3 + 2(3NiO,2C^2O^3) + 18\ Aq$.

Oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak. — Wässriges normal oxalsaures Ammoniak löst das oxalsaure Nickel, und gibt beim Abdampfen grüne Säulen. TUPPUTI. Das sich aus der blassgrünen Lösung abscheidende noch blasser grüne Salz verhält sich in der Hitze und gegen Wasser wie das entsprechende Kobaltsalz, und scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben, da es 4,76 Proc. Nickeloxydul hält. Die wässrige Lösung gibt mit wenig Ammoniak einen sehr blassgrünen Niederschlag der vorhergehenden Verbindung, der sich in überschüssigem Ammoniak wieder löst. WINCKELBLECH.

Oxalsaures Nickeloxydul-Kali. — Die Lösung des oxalsauren Nickeloxyduls in kochendem normal oxalsaurem Kali liefert beim Abdampfen grüne Säulen, TUPPUTI; sie liefert ein hellgrünes, neutrales, nicht in Wasser lösliches Doppelsalz, WINCKELBLECH.

Oxalsaures Kupferoxydul. — Wird aus in Salzsäure gelöstem Halbchlorkupfer durch Oxalsäure mit weifser, beim Stehen ins Blaugrüne übergehender Farbe gefällt. H. ROSE (*Anal. Chem.*). Auch oxalsaures Kali fällt dieses Salz als weifses Pulver, welches leicht in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, aber nicht völlig in schwefel-, salz-, salpeter- und bernstein-saurem Ammoniak löslich ist. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 38).

Oxalsaures Kupferoxyd. — Die wässrige Säure bildet mit dem Metall an der Luft nur langsam oxalsaures Kupferoxyd als blassblaues Pulver. BERGMAN. Sie fällt aus wässrigem Kupfervitriol die Hälfte des Kupferoxyds als oxalsaures Salz, THOMSON; sie fällt alles, denn die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit, bis zum Syrup abgedampft, setzt noch etwas oxalsaures Kupferoxyd ab und verhält sich jetzt wie Vitriolöl, frei von Kupfer. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 342). — Auch normal oxalsaure Alkalien, nicht im Ueberschuss zu Kupferoxydsalzen gefügt, fällen dieses Salz. — Hellgrünblaues Pulver. — Das scharf getrocknete Salz lässt, an der Luft geglüht, 50 Proc. Kupferoxyd. F. C. VOGEL. Es lässt sich durch behutsames Erhitzen völlig entwässern, und zerfällt dann bei stärkerem blofs in Kohlensäure und metallisches Kupfer. DÖBEREINER. Bei 100° verliert es nicht alles Wasser, so dass es in stärkerer Hitze, aufser Kohlensäure und Metall, auch Wasser liefert. DULONG. Die Zersetzung erfolgt schon bei schwacher Hitze und das zurückbleibende völlig metallische Kupfer besteht aus rothen glänzenden malleabeln Blättchen,

welche mehrere Millim. dick sind, wiewohl sie aus einem pulvrigen, nicht schmelzenden Salze gebildet wurden. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 49, 112). — Das Salz wird durch warme Salpetersäure weder gelöst noch zersetzt. DUJARDIN (*J. pr. Chim.* 15, 309). In Vitriolöl bleibt es blau. A. VOGEL. Es färbt sich mit kaltem kohlensauren Kali lasurblau, mit kochendem schwarz. A. VOGEL. Gegen Kalium verhält es sich wie das oxalsaure Bleioxyd. SERULLAS. — Es löst sich nicht in Wasser, und fast gar nicht in kochender wässriger Oxalsäure, aber mit gelber Farbe in warmer concentrirter Salzsäure. A. VOGEL. Es löst sich mit blauer Farbe in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak und mit blaugrüner in bernsteinsaurem Ammoniak, und, jedoch unvollständig, in schwefel-, salz- und salpeter-saurem Ammoniak. WITTSTEIN. Es löst sich nicht in salz- und salpeter-saurem Ammoniak. BRETT. Es löst sich in wässrigem normal oxalsauren Ammoniak, Kali und Natron. F. C. VOGEL.

Oxalsaures Kupferoxyd mit Ammoniak. — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — Schiefst beim Verdunsten des in wässrigem Ammoniak gelösten oxalsauren Kupferoxyds in dunkelhimmelblauen kurzen platten 6seitigen Säulen an. Verwittert und verliert dabei 15 Proc. Wasser und Ammoniak; denselben Gewichtsverlust erleidet es bei 100°; bei höherer Hitze entflammt es sich und verpufft. F. C. VOGEL.

			F. C. VOGEL
2 NH^3	34	16,67	
2 CuO	80	39,22	39,00
C^4O^6	72	35,29	36,00
2 HO	18	8,82	
$2NH^3,C^4Cu^2O^8 + 2Aq$	204	100,00	

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — Bringt man in wässriges Ammoniak mehr oxalsaures Kupferoxyd, als das Ammoniak auflösen kann, so bildet sich neben dem in der Auflösung enthaltenen Salze a das Salz b als ein lasurblaues sandartiges Pulver, welches erst über 100° Ammoniak entwickelt, und bei stärkerer Hitze mit Flamme und Verpuffung verbrennt. F. C. VOGEL.

	Krystallisirt		F. C. VOGEL
NH^3	17	10,06	
2 CuO	80	47,34	45,58
C^4O^6	72	42,60	43,00
$NH^3,C^4Cu^2O^8$	169	100,00	

VOGEL nimmt noch $^1/_3$ At. Aq darin an.

Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak. — Durch Auflösen des oxalsauren Kupferoxyds in normal oxalsaurem Ammoniak, oder des Kupferoxyds in saurem oxalsauren Ammoniak, — Kleine dunkelhimmelblaue rhombische luftbeständige Blättchen.

	Krystallisirt		F. C. VOGEL	GRAHAM
NH^3	17	10,90		
CuO	40	25,64	25,0	25,27
C^4O^6	72	46,15	47,5	
3 HO	27	17,31		
$C^4(NH^4,Cu)O^8 + 2Aq$	156	100,00		

Unter 100° luftbeständig; verliert über 100° 12 Proc. Wasser

(nach GRAHAM 11,46 Proc. = 2 At.), die es an der Luft wieder anzieht; entwickelt bei stärkerer Hitze Ammoniak und färbt sich dadurch, bei unveränderter Krystallform, erst braun, dann kupferfarben; hierauf erfolgt bei Luftzutritt lebhafte blitzähnliche Verpuffung, worauf das Kupfer oxydirt erscheint. — Das Salz löst sich in wässrigem normal oxalsauren Ammoniak ohne Zersetzung auf, in Wasser nur schwierig und mit theilweiser Zersetzung, indem oxalsaures Kupferoxyd zurückbleibt, und die Lösung überschüssiges oxalsaures Ammoniak enthält. F. C. VOGEL. — Bringt man Tropfen der wässrigen Lösung auf blankes Eisen, so bleiben mehrere unverändert, während andere augenblicklich das Eisen verkupfern; aber das abgesetzte Kupfer löst sich nach einiger Zeit durch Oxydation an der Luft wieder auf, und macht durch Aufnahme von Oxalsäure Ammoniak frei, welches die Verkupferung hindert. Bringt man Eisenstäbchen in verschiedenen Gläsern unter die Lösung, so verkupfern sich einige schon in der Kälte, andere erst beim Erwärmen. Die Verkupferung des Eisens durch diese Lösung bei abgehaltener Luft ist sehr blank, dicht und dauerhaft, daher vorzüglich zu empfehlen. WETZLAR (*Schw.* 50, 93).

Oxalsaures Kupferoxyd-Kali. — In Gestalt von blauen Nadeln schon von WENZEL erhalten. Durch Lösen des kohlensauren Kupferoxyds in wässrigem Sauerkleesalz, oder des oxalsauren Kupferoxyds in normal oxalsaurem Kali, oder durch Vermischen des schwefelsauren Kupferoxyds mit überschüssigem normal oxalsauren Kali. — Aus der blauen Lösung schieſsen beim Erkalten anfangs grünblaue luftbeständige Rhomboeder, dann blaue nadelförmige 6seitige oft platte Säulen an, welche mit 2 auf die breitern Seitenflächen gesetzten Flächen zugeschärft sind [etwa *Fig.* 55], und schnell zu einer hellblauen Masse verwittern. F. C. VOGEL.

	Rhomboeder		F. C. VOGEL
KO	47,2	26,64	26,08
CuO	40	22,57	22,50
C^4O^6	72	40,63	41,42
2 HO	18	10,16	10,00
$C^4KCuO^8 + 2Aq$	177,2	100,00	100,00

	Nadeln		F. C. VOGEL
KO	47,2	24,18	24,2
CuO	40	20,49	20,5
C^4O^6	72	36,84	37,3
4 HO	36	18,49	18,0
$C^4KCuO^8 + 4Aq$	195,2	100,00	100,0

Beide Arten von Krystallen verlieren in der Hitze ihr Wasser, bräunen sich in stärkerer, ohne zu schmelzen, und lassen kohlensaures Kali und, je nachdem Luft zutritt, oder nicht, oxydirtes, oder metallisches Kupfer. Sie treten an Weingeist, ohne sich zu lösen, etwas Krystallwasser ab. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, und in ungefähr 6 Th. kochendem, und zwar mit Zurücklässung von oxalsaurem Kupferoxyd, weil das Salz nur in Wasser löslich ist, welches bereits normal oxalsaures Kali enthält. F. C. VOGEL.

Oxalsaures Kupferoxyd-Natron. — Mischt man oxalsaures Natronkali mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so schieſst zuerst oxalsaures Kupferoxydkali in seinen 2 Gestalten an, dann dies Salz;

man erhält es auch durch Lösen von oxalsaurem Kupferoxyd in oxalsaurem Natron. — Dunkelhimmelblaue, 4seitige, oft platte Nadeln, luftbeständig, sich im Lichte, ohne Gewichtsverlust, grün, dann schwarzbraun färbend. — Verliert in der Hitze zuerst alles Wasser, färbt sich blafsblau, und zersetzt sich dann, unter Rücklassung von kohlensaurem Natron und metallischem oder oxydirtem Kupfer. Löst sich schwierig und unter Abscheidung von oxalsaurem Kupferoxyd in Wasser, unzersetzt in wässrigem oxalsauren Natron. F. C. VOGEL.

	Krystallisirt		F. C. VOGEL
NaO	31,2	19,35	19,02
CuO	40	24,81	23,50
C^4O^6	72	44,67	46,48
2 HO	18	11,17	11,00
$C^4NaCuO^8 + 2Aq$	161,2	100,00	100,00

Oxalsaures Quecksilberoxydul. — Die Oxalsäure und das oxalsaure Kali fällen das salpetersaure und schwefelsaure Oxydul. BERGMAN. Auch erhält man das Salz durch Hinstellen von 1 Th. Quecksilberoxydul mit 3 Th. Oxalsäure und 2 Th. Wasser unter öfterm Reiben an einem mäfsig warmen Orte, dann Verdünnen und Waschen mit Wasser. HARFF (*N. Br. Arch* 5, 264). — Weifses lockeres Pulver, BERGMAN, von metallischem Geschmack, HARFF. Es schwärzt sich im Lichte, BERGMAN; nur so lange es feucht ist, HARFF; die Färbung ist erst schmutziggelb, dann dunkelbraun. BURCKHARDT (*N. Br. Arch.* 11, 250). — Es verpufft gelinde bei raschem Erhitzen, KLAPROTH, und durch den Schlag, DULONG. Noch so gut getrocknet, liefert es bei allmälig steigender Hitze, aufser Quecksilber und Kohlensäure, auch Wasser. DULONG. Beim raschen Erhitzen im Glasrohr verpufft das Salz; bei allmäligem verzischt es nur, besonders, wenn es vorher fein zerrieben war; bei sehr gelindem Erhitzen, etwas über 105°, erfolgt langsame und ruhige, aber vollständige Zersetzung. BURCKHARDT. — Das Salz färbt sich bei längerem Zusammenstellen mit viel kaltem Wasser schmutziggelb, beim Kochen schwärzlich, und das Filtrat hält jetzt neben unzersetztem Oxydulsalz auch Oxydsalz. H. ROSE (*Pogg.* 53, 126). Bei langem Kochen mit Wasser entsteht ein basisches und ein sich lösendes saures Salz. HARFF. — Das Salz wird durch heifse Salpetersalzsäure völlig zersetzt unter Bildung von Kohlensäure und Einfach-Chlorquecksilber; durch kochende concentrirte Salzsäure nur theilweise. BURCKHARDT. Es gibt mit Salzsäure Kalomel. HARFF. Beim Erhitzen mit Vitriolöl wird es unter Entwicklung von schwefliger und Kohlen-Säure [und Kohlenoxyd ?] ohne Schwärzung zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Es wird durch Ammoniak, Kali und kohlensaures Ammoniak geschwärzt. HARFF, BURCKHARDT, WITTSTEIN (*Repert.* 57, 43).

Es löst sich kaum in kaltem Wasser, und braucht nach HARFF über 1000 Th.; es löst sich selbst in kochendem Wasser nicht, BURCKHARDT. Es löst sich ein wenig in warmer concentrirter Salpeter- und Schwefel-Säure, und scheidet sich aus beiden beim Erkälten oder Zufügen von Wasser völlig aus. BURCKHARDT. Es löst sich in wässriger Oxalsäure etwas besser, als in Wasser, HARFF; es ist so-

wohl in dieser, als in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure, so wie in Weingeist und Aether unlöslich. BURCKHARDT.

	Bei 100°		BURCKHARDT	HARFF
2 Hg^2O	416	82,21	81,6	83,73
C^4O^6	72	14,23		
2 HO	18	3,56		
$C^4Hg^4O^8 + 2Aq$	506	100,00		

Oxalsaures Quecksilberoxyd. — Entsteht bei der Digestion von Quecksilberoxyd mit concentrirter Oxalsäure, BURCKHARDT, und bei der Fällung des essigsauren, BERZELIUS, oder salpetersauren Quecksilberoxyds, HARFF, BURCKHARDT, durch Oxalsäure, Sauerkleesalz oder normal oxalsaures Kali. — Weifses zartes Pulver von metallischem Geschmack. HARFF, BURCKHARDT. Es bräunt sich im Lichte langsamer, als das Oxydulsalz. BURCKHARDT. Es verzischt in der Hitze. HOWARD. Hierbei zerfällt es in Quecksilber und Kohlensäure; durch den Schlag verpufft es nicht. BURCKHARDT. — Beim Erwärmen mit Kalium zeigt es eine feurige Zersetzung. Mit erhitztem Vitriolöl bildet es Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefelsaures Quecksilberoxyd. BURCKHARDT. Es zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser in basisches und, sich lösendes, saures Salz. Es bleibt unter Ammoniak, von dem es etwas aufnimmt, weifs, aber unter Kali wird es in gelbes Oxyd verwandelt. HARFF. — Es löst sich durchaus nicht in Wasser und wässriger Oxalsäure, BURCKHARDT; nicht in kaltem Wasser, aber ein wenig in Oxalsäure haltendem, HARFF. Es löst sich ziemlich reichlich und ohne Zersetzung in concentrirter Salpetersäure, sehr wenig in heifser verdünnter Salpeter- und Schwefel-Säure. BURCKHARDT. Es löst sich ein wenig in kaltem Vitriolöl, kaum in Weingeist, aber in 416 Th. Aether, HARFF; es löst sich durchaus nicht in Weingeist und Aether, BURCKHARDT. Es löst sich in wässrigem salz- und salpeter-sauren Ammoniak. BRETT.

	Bei 100° getrocknet		BURCKHARDT	HARFF
2 HgO	216	70,59	69	72,13
C^4O^6	72	23,53		
2 HO	18	5,88		
$C^4Hg^2O^8 + 2Aq$	306	100,00		

Basisch oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak? — Durch Vertheilen von feingeriebenem oxalsauren Quecksilberoxydul in einer Flasche und Zufügen von nicht zu viel verdünntem Ammoniak erhält man ein schwarzes geschmackloses Pulver, welches gewaschen und im Schatten getrocknet wird. Dasselbe hält 90,13 Proc. Quecksilberoxydul. Uebrigens zeigt es, auf der Hand mit Wasser gerieben, Quecksilberkugeln, und löst sich in Essigsäure unter Rücklassung von Quecksilber. Es liefert beim Erhitzen in einer Röhre Quecksilber, Ammoniak und Sauerstoffgas [nicht vielmehr Kohlensäure und Wasser?]. Es bildet unter Salpetersäure unter theilweiser Lösung salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, gibt mit Salzsäure Kalomel, und entwickelt mit Kali Ammoniak. Es löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether. HARFF (*N. Br. Arch.* 5, 266).

Oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak? — a. *Basisch?* — Auf dieselbe Weise aus oxalsaurem Quecksilberoxydul dargestellt. Weifses lockeres Pulver von Metallgeschmack. Es hält 82,98 Proc. Quecksilberoxyd. Es wird beim Erhitzen im Glasrohr, oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser, oder beim Befeuchten mit etwas Vitriolöl gelb. Eben so mit Kali, unter Entwicklung von Ammoniak. Es löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, worauf Kali

einen weifsen Niederschlag erzeugt. Es löst sich wenig in kalter, besser in heifser Salpetersäure, und in 416 Th. kaltem Wasser, und in 476 Th. Weingeist, aber nicht in Aether. HARFF.

b. *Normal?* — Digerirt man mit wässrigem Ammoniak oxalsaures Quecksilberoxyd (oder auch oxalsaures Oxydul, welches dabei Metall ausscheidet), oder besser: digerirt man oxalsaures Quecksilberoxyd mit wässrigem normal oxalsauren Ammoniak, und lässt eine dieser Flüssigkeiten nach dem Filtriren langsam verdunsten, so erhält man weifse glänzende Blättchen von Metallgeschmack. Dieselben färben sich im Lichte rasch gelb. Sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln ammoniakalische Dämpfe, und zerfallen endlich unter starkem Verpuffen in Quecksilber und Kohlensäure. Mit Kali entwickeln sie Ammoniak unter Ausscheidung des Quecksilberoxyds. In Wasser lösen sie sich unter theilweiser Zersetzung, indem oxalsaures Quecksilberoxyd ungelöst bleibt. BURCKHARDT (*N. Br. Arch.* 11, 256).

Oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali? — Mit Quecksilberoxydul gesättigtes wässriges Sauerkleesalz liefert rhombische Säulen. WENZEL. Digerirt man unter 62° Quecksilberoxydul mit gleichviel Sauerkleesalz und mit Wasser unter Schütteln 24 Stunden lang, so liefert das Filtrat bei wiederholtem Abdampfen und Erkälten anfangs blofs Krystalle von Sauerkleesalz, aber die letzte Mutterlauge liefert eine kleine Menge von weifsen, metallisch schmeckenden Säulen, welche gewaschen und umkrystallisirt werden. Sie zerfallen beim Erhitzen in sublimirtes Quecksilber und zurückbleibendes kohlensaures Kali. Sie schwärzen sich mit Kali oder Ammoniak. Sie lösen sich allmälig in warmer Salpetersäure oder Schwefelsäure. Sie lösen sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether, und aus ihrer wässrigen Lösung fällt Salzsäure Kalomel. HARFF. — Nach BURCKHARDT lässt sich dieses Salz nicht erhalten, da sich weder Quecksilberoxydul, noch oxalsaures Quecksilberoxydul in Sauerkleesalz oder normal oxalsaurem Kali lösen. Eben so wenig liefert nach Demselben das oxalsaure Quecksilberoxyd ein Kalidoppelsalz.

Oxalsaures Silberoxyd. — Die Oxalsäure fällt aus salpeter- oder schwefel-saurem Silberoxyd ein weifses, Lackmus nicht röthendes, sich im Lichte bräunendes Pulver. BERGMAN. Es verpufft schwach bei heftigem Schlagen; noch so gut getrocknet, liefert es in der Hitze, aufser Silber und Kohlensäure, auch Wasser. DULONG. Bei dem Verzischen durch Hitze zeigt sich viel Elektricität. DÖBEREINER (I, 299). — In einem Strom von Wasserstoffgas auf 100° erhitzt, färbt es sich hell braungelb, vielleicht durch theilweise Umwandlung in oxalsaures Silberoxydul; bei 140° wird es braun, und verpufft dann sogleich heftig. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 4). Unter Wasser zersetzt es sich nicht beim Erwärmen, aber im Sonnenlichte einem Theil nach in Kohlensäure und Silber. DÖBEREINER (*Schw.* 62, 95). — Das Salz löst sich kaum in Wasser, aber in Salpetersäure. BERGMAN. Es löst sich in wässrigem ätzenden und kohlensauren Ammoniak, und bildet mit Salmiak, BRETT, und mit schwefel- und salpeter-saurem Ammoniak, WITTSTEIN, in der Hitze klare, beim jedesmaligen Erkalten sich trübende Lösungen.

Oxalsaures Silberoxyd-Kali. — Die Lösung des Silberoxyds in wässrigem Sauerkleesalz liefert leicht in Wasser lösliche, luftbeständige rhomboidale Krystalle. WENZEL.

Oxalsaures Chromoxyd-Silberoxyd. — $3(AgO,C^2O^3)+Cr^2O^3,3C^2O^3 + 9Aq$ [$= C^{12}Ag^3Cr^2O^{24} + 9Aq$]. — Das Gemisch von salpetersaurer Silberlösung und wässrigem blauen oxalsauren Chromoxydkali setzt allmälig dunkelblaue glänzende Nadeln ab, welche durch Lösen in heifsem Wasser und Erkälten reiner erhalten werden. Sie halten

11,15 Proc. Wasser, von dem sie an trockner Luft einen Theil unter graulicher Färbung verlieren; bei 120° behalten sie nur noch 1 At. Wasser zurück. Bei stärkerer Hitze verbrennen sie mit schwacher Explosion, aber ohne Umherschleudern. Sie lösen sich mit violettblauer Farbe in mehr als 65 Th. Wasser von 15°, und in 9 Th. kochendem BERLIN.

Oxalsaures Goldoxyd scheint nicht bestehen zu können (IV, 825). — Uebrigens gibt HENSMANS (in s. *Repertoire de Chimie* 1, 312) Folgendes an: Das mit viel wässrigem Sauerkleesalz gemischte Chlorgold wird selbst beim Erhitzen nicht reducirt; beim Erkalten dieses gelben Gemisches entstehen unter Entfärbung desselben viele gelbe Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen, und deren Lösung in der Hitze unter Kohlensäure-Entwicklung einen braunen Niederschlag gibt.

Oxalsaures Platinoxydul. — Warme wässrige Oxalsäure löst das Platinoxyd-Natron unter Kohlensäure-Entwicklung zu einer dunkeln Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten erst grün, dann dunkelblau wird, und dann kleine dunkel kupferrothe Nadeln von oxalsaurem Platinoxydul absetzt, welche beim Erhitzen ohne Feuererscheinung, unter Bildung von Wasser und Kohlensäure, verpuffen. Die blassblaue Mutterlauge wird beim Verdünnen mit Wasser gelb, und beim Abdampfen wieder dunkelblau. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 182).

Oxalsaures Platinoxyd. — Der durch Natron in Zweifachchlorplatin erzeugte Niederschlag löst sich in Oxalsäure mit gelber Farbe auf, und liefert gelbe Krystalle. BERGMAN.

Oxalsaures Chlorplatinoxydul-Ammoniak. — Aus wässrigem schwefelsauren oder salpetersauren Chlorplatinoxydul-Ammoniak fällt freie oder an Alkali gebundene Oxalsäure ein weifses körniges, nicht in Wasser lösliches Salz, welches durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure oder Salpetersäure wieder in das schwefel- oder salpeter-saure umgewandelt wird. GROS (*Ann. Pharm.* 27, 252).

			GROS
4 N	56	13,18	13,05
12 H	12	2,83	2,99
2 Pt	198	46,61	45,79
2 Cl	70,8	16,66	16,65
4 C	24	5,65	5,61
8 O	64	15,07	15,91
$4NH^3+C^4(2PtCl)O^8$	424,8	100,00	100,00

Oxalsaures Palladoxydul. — Oxalsaure Alkalien fällen das salpetersaure Palladoxydul hellgelb. BERZELIUS.

Oxalsaures Palladoxydul-Ammoniak. — 1. Man mischt die farblose Lösung irgend eines Palladoxydulsalzes in Ammoniak mit Oxalsäure. — 2. Man löst frisch gefälltes Palladoxydulhydrat oder kohlensaures Palladoxydul in saurem oxalsauren Ammoniak. — Das Doppelsalz schiefst mit 2 At. Krystallwasser in schön bronzegelben kurzen rhombischen Säulen an, beim Erwärmen 11,57 Proc. Wasser verlierend, — und mit 8 At. Wasser in eben so gefärbten langen Nadeln, welche beim Erwärmen 30 Proc. Wasser verlieren. — Beide Salze liefern beim Verbrennen mit Kupferoxyd genau 4 Maafs kohlensaures auf 1 M. Stickgas. KANE (*Phil. Transact.* 1842, 297).

	Säulen		Kane		Nadeln		Kane
NH^3	17	9,59		NH^3	17	7,35	
Pd	53,3	30,06	30,20	Pd	53,3	23,04	23,13
O	8	4,51		O	8	3,46	
C^4O^6	72	40,61		C^4O^8	72	31,13	
3 HO	27	15,23		9 HO	81	35,02	
$C^4(NH^4,Pd)O^8+2Aq$	177,3	100,00		+8Aq	231,3	100,00	

Oxalsaurer Harnstoff. — Fällt beim Vermischen concentrirter wässriger Lösungen von Oxalsäure und Harnstoff krystallisch nieder. Prout. *Darstellung* (IV, 290).

Dünne lange Blätter von rein saurem Geschmack. Berzelius. Grofse rechtwinklige Tafeln. Morin.

Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen, kocht und zerfällt, wie ihre Bestandtheile in kohlensaures Ammoniak und Cyanursäure einerseits, und in Kohlenoxyd und Kohlensäure andererseits. Hält sie oxalsaures Kali beigemischt, so entwickelt sie etwas blausaures Ammoniak und lässt Kohle mit [kohlensaurem?] Kali. Berzelius. — Die Krystalle werden bei 120° undurchsichtig und verlieren 14,3 Proc. (4 At.) Wasser. Der Rückstand zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, noch ehe er zu schmelzen beginnt. Marchand. Solche gewässerte Krystalle haben Andere nicht erhalten. Die lufttrocknen Krystalle verlieren bei 120° blofs 0,14 bis 0,57 Wasser, also blofs hygroskopisches. Werther (*J. pr. Chem.* 35, 484). — Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter einiger Schwärzung, liefern zuerst Wasser und, ein wenig nach Ammoniak riechende, Gase, dann weifse Nebel, welche sich als Oxamid sublimiren. Morin.

Der oxalsaure Harnstoff löst sich in 23 Th. Wasser von 15°, in weit weniger heifsem; die kalt gesättigte Lösung wird durch überschüssige Oxalsäure theilweise gefällt. Berzelius. Er löst sich in 60,5 Th. Weingeist von 0,833 spec. Gew. bei 16°; in etwas weniger heifsem. Berzelius. Er scheint sich mit normalen oxalsauren Alkalien zu Doppelsalzen zu vereinigen, welche in Weingeist löslich sind. Berzelius (*Lehrb.*).

	Bei 110°		Regnault	Oder: Bei 110°			Marchand	Werther
8 C	48	22,85	23,11	2 $C^2Ad^2O^2$	120	57,14		
10 H	10	4,76	4,79	2 HO	18	8,57		
4 N	56	26,67		C^4O^6	72	34,29	33,5	33,7
12 O	96	45,72						
$2C^2N^2H^4O^2,C^4H^2O^8$	210	100,00			210	100,00		

Regnault (*Ann. Pharm.* 26, 39); Marchand (*J. pr. Chem.* 34, 248; 35, 485). — Die offenbar unrichtigen Analysen von Morin (*Ann. Chim. Phys.* 61, 24; auch *J. pr. Chem.* 8, 142) sind hier übergangen. Seine daselbst mitgetheilten Versuche über den Harnstoff führten Ihn zu der sehr unwahrscheinlichen Annahme eines hypothetischen *Urils*, welches, gleich dem Amid, NH^2 wäre.

Wässrige Oxalsäure mit Berlinerblau. (Die von Stephan u. Nash entdeckte *blaue Tinte.*) — 6 Th. reines Berlinerblau, mit 1 bis 2 Th. Oxalsäure und wenig kaltem Wasser zusammengerieben, bildet einen zarten Brei, Mohr, und mit 64 Th. Wasser einen dunkelblauen Syrup, der durch mehr kaltes Wasser in eine dunkelblaue klare dünne Flüssigkeit verwandelt wird, Karmarsch (*J. pr. Chem.* 20, 175).

Es dient hierzu aus Blutlaugensalz und schwefelsaurem Eisenoxyd selbst bereitetes Berlinerblau, durch Decanthiren mit Wasser gewaschen, MOHR (*Ann. Pharm.* 34, 348); oder käufliches Pariserblau, welches man nöthigenfalls durch Behandeln mit Salzsäure, dann mit Wasser reinigt. STEPHAN u. NASH. — Vorheriges Reinigen des Berlinerblaus mit concentrirter Salz- oder Schwefelsäure vermehrt seine Löslichkeit in der Oxalsäure. STEPHAN u. NASH. — 6 Th. mit Salzsäure gereinigtes Berlinerblau geben mit 1 Th. Oxalsäure und 256 Th. Wasser eine Lösung, die völlig durchs Filter geht. Hat man das Berlinerblau zuvor mit so viel Vitriolöl gemengt, dass es weifs geworden ist, und hierauf die Schwefelsäure durch Wasser entzogen, so reicht auf 8 Th. dieses Blau's 1 Th. Oxalsäure hin, um es in 256 Th. Wasser völlig löslich zu machen. Diese beiden Lösungen setzen an der Luft nichts ab, während dieses bei solchen, bei welchen das Blau nicht durch Säure vorbereitet war, der Fall ist. KARMARSCH. — Bei nicht so vorbereitetem Berlinerblau sind 2 Th. Oxalsäure auf 6 Th. Blau am geeignetsten; noch mehr Oxalsäure ist ohne Nutzen, und wirkt im Gegentheil fällend; auch halten sich diejenigen Lösungen am besten, welche am wenigsten Oxalsäure halten. KARMARSCH. — Bei weniger als 100 Th. Wasser auf 1 Th. Berlinerblau ist die Lösung nicht vollständig; verdünnt man z. B. den mit 1 Th. Oxalsäure, 6 Th. Berlinerblau und 64 Th. Wasser erhaltenen Syrup nach 24 Stunden blofs mit 64 Th. Wasser, und filtrirt, so geht eine dunkelblaue Flüssigkeit hindurch, und auf dem Filter bleibt ein dicker blauer Brei, welcher sich in mehr Wasser noch völlig zur blauen Flüssigkeit löst. Bei 1 Th. Oxalsäure auf 2 Th. Berlinerblau ist weniger Wasser zur völligen Lösung nöthig. KARMARSCH.

Die filtrirte Lösung lässt beim Abdampfen einen Syrup, der zu einer erdigen dunkelblauen, zum Theil kupferglänzenden Masse austrocknet, die mit farblosen Oxalsäure-Krystallen gemengt ist, aber sich in Wasser wieder löst. War jedoch die Lösung aus 2 Th. Oxalsäure und 1 Th. Berlinerblau gebildet, so schlägt sich beim Abdampfen alles Blau nieder, und die decanthirte farblose Flüssigkeit gibt beim weiteren Abdampfen Krystalle von Oxalsäure, mit einigen braungelben Flocken von Eisensalz gemengt, ein Beweis, dass die Säure Eisen entzogen hatte. KARMARSCH. — Wird die blaue Flüssigkeit mit zu viel Wasser verdünnt, so entfärbt sie sich bei wochenlangem Stehen unter Bildung eines blauen Niederschlags; aber eine weniger verdünnte, z. B. 1 Th. Oxalsäure, 6 Th. Berlinerblau und 256 Th. Wasser, hält sich sowohl bei längerem Stehen, als beim Erwärmen. L. A. BUCHNER (*Repert.* 72, 136). Nach MOHR dagegen setzt die Lösung auch bei starker Verdünnung nichts ab.

Die blaue Flüssigkeit färbt sich mit kohlensaurem Kali braunroth, scheidet aber erst beim Kochen Eisenoxyd ab, dessen Eisengehalt $^3/_5$ des im gelöst gewesenen Berlinerblau enthaltenen beträgt; die vom Eisenoxyd abfiltrirte gelbe Flüssigkeit gibt mit Salzsäure einen blauen Niederschlag. WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 57, 242). — **Soll die blaue Flüssigkeit als Tinte gebraucht werden, so kann man Schel-**

lack mit gleichviel Pottasche und mit Wasser kochen, und von dieser, mit wenig Lampenschwarz versetzten, Lösung etwas hinzufügen. STEPHAN u. NASH.

Die gewässerte Oxalsäure löst sich in 2,5 Th. kaltem, und in 1,8 Th. kochendem höchst rectificirten *Weingeist*. BERGMAN. Sie löst sich wenig in *Aether*.

Gepaarte Verbindungen des Nebenkerns $C^4H^2O^2$.

Oxalformester.

$$C^8H^6O^8 = 2C^2H^3O + C^4O^6.$$

DUMAS u. PELIGOT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 44; auch *Ann. Pharm.* 15, 32.
WEIDMANN u. SCHWEIZER. *Pogg.* 43, 602. — *J. pr. Chem.* 23, 7.

Kleeholzäther, kleesaures Methylen, oxalsaures Methyloxyd, Oxalate de Methylène.

Darstellung. 1. Man destillirt Holzgeist, Oxalsäure und Vitriolöl zu gleichen Theilen. Das zuerst erscheinende Destillat setzt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle des Esters ab; das letzte ist so reich daran, dass es beim Erkalten krystallisch erstarrt. Man kann zum erkalteten Rückstand noch eine der vorigen gleiche Menge von Holzgeist fügen, und erhält durch Destillation noch etwas Ester. — Die Krystalle werden nach dem Abtröpfeln geschmolzen, hierauf, zur Entziehung der freien Oxalsäure, über trocknes Bleioxyd rectificirt. DUMAS u. PELIGOT. — 2. Man destillirt 1 Th. Holzgeist mit 1 Th. Sauerkleesalz und 2 Th. Vitriolöl. Zuerst geht Holzgeist über, dann sublimiren sich, ohne alle Entwicklung schwefliger Säure, Krystalle des Esters, und wenn dessen Bildung aufhört, gehen schweflige Säure, Essigsäure, etwas Methol und bisweilen auch Methylschwefelsäure über. Die Krystalle werden zwischen Papier ausgepresst, und bei gelinder Wärme über Bleioxyd sublimirt. WEIDMANN u. SCHWEIZER. — 3. Auch durch Destillation des Holzgeists blofs mit Oxalsäure, unter Cohobation, lässt sich der Ester erhalten. WEIDMANN u. SCHWEIZER. — Aus Perchloroxalformester ($C^8Cl^6O^8$) lässt sich durch Behandlung mit Holzgeist wieder Oxalformester darstellen. CAHOURS.

Eigenschaften. Farblose rhombische Krystalle; schmilzt bei 51°; siedet bei 0,761 M. bei 161°; riecht dem Oxalvinester ähnlich. DUMAS u. PELIGOT.

			DUM. u. PELIGOT	WEIDM. u. SCHW.
8 C	48	40,68	41,08	41,08
6 H	6	5,09	5,28	5,18
8 O	64	54,23	53,64	53,74
$C^8H^6O^8$	118	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Chlorgas verwandelt den Oxalformester in der Wärme und im Sonnenlichte unter Salzsäurebildung langsam in Chloroxalformester, $C^8H^2Cl^4O^8$, dann in Perchloroxalformester, $C^8Cl^6O^8$. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 70, 383), CAHOURS (*Compt. rend.* 23, 1071).

— 2. Der Ester löst sich in Wasser unter, besonders beim Erwärmen, schnell erfolgender, Zersetzung in Holzgeist und Oxalsäure, so dass die ganz frisch bereitete Lösung schon das Kalkwasser fällt. DUMAS u. PELIGOT. Der Ester löst sich anfangs unzersetzt in Wasser, zerfällt aber in einigen Stunden in Oxalsäure und Methol, ohne eine Spur von Holzgeist zu geben. Dieses Methol ist ein Oel, fast so schwer, wie Wasser, riecht stärker gewürzhaft, als das aus Schwefelformester erhaltene Methol, hält 80,19 Proc. C, 13,98 H und 5,83 O, ist also $C^{20}H^{21}O$. WEIDMANN u. SCHWEIZER. — 3. Wässrige fixe Alkalien zersetzen den Ester sogleich in Holzgeist und oxalsaures Alkali; aber trocknes Bleioxyd wirkt nicht zersetzend. DUMAS u. PELIGOT. $C^8H^6O^8 + 2KO + 2HO = C^4K^2O^8 + 2C^2H^4O^2$. Zersetzt man den Ester mit grofser Vorsicht durch verdünntes Kali, so erhält man wirklichen Holzgeist. WEIDMANN u. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 23, 7). Bei einem früheren Versuche erhielt LÖWIG (*Pogg.* 42, 409) bei der Destillation einiger Unzen des Esters mit Kalilauge keine Spur Holzgeist; neuerdings (*Organ. Verbind.*) erkennt er das Zerfallen desselben in Holzgeist und oxalsaures Kali an. — 4. Wässriges Ammoniak verwandelt den Oxalformester in Holzgeist und Oxamid. DUM. u. PELIGOT. $2C^2H^3O,C^4O^6 + 2NH^3 = 2C^2H^4O^2 + C^4N^2H^4O^4$. — 5. Trocknes Ammoniakgas bildet damit Holzgeist und Oxamethylan. DUMAS u. PELIGOT. $2C^2H^3O,C^4O^6 + NH^3 = C^2H^4O^2 + C^6NH^5O^6$.

Chloroxalformester.

$$C^8H^2Cl^4O^8 = 2C^2HCl^2O,C^4O^6.$$

MALAGUTI (1839). *Ann. Chim. Phys.* 70, 383; auch *Ann. Pharm.* 32, 49; auch *J. pr. Chem.* 18, 62.

Chlorhaltiges kleesaures Methylen, Oxalate de Methylène chloruré.

Leitet man durch geschmolzenen Oxalformester trocknes Chlorgas, ohne das Sonnenlicht auffallen zu lassen, so wirkt es sehr langsam ein, und verwandelt nach 14 Tagen einen kleinen Theil des Esters in eine bei Mittelwärme nicht erstarrende Flüssigkeit. Giefst man diese ab, und leitet, um den darin gelösten unzersetzten Oxalformester zu zerstören, noch so lange Chlor hindurch, bis sich eine Probe völlig in Wasser unter Aufbrausen löslich zeigt, entfärbt die gelbe rauchende Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen, und destillirt sie nur theilweise bei öfters gewechselter Vorlage, so bleibt ein Gemisch von Oxalsäure, Oxalformester und etwas Chloroxalformester zurück, und man erhält Destillate, welche bei ihrem Auflösen in Wasser theils blofs Kohlenoxydgas entwickeln, theils zugleich Kohlensäure. Erstere sind als der reinere Chloroxalformester zu betrachten, letztere, bei welchen das Maximum der entwickelten Kohlensäure $^1/_{16}$ des entwickelten Kohlenoxyds beträgt, sind zu verwerfen.

Wasserhelle flüchtige Flüssigkeit.

			MALAGUTI
8 C	48	18,78	17,06
2 H	2	0,78	
4 Cl	141,6	55,40	49,65
8 O	64	25,04	
$C^8H^2Cl^4O^8$	255,6	100,00	

Er verschwindet in Wasser augenblicklich unter Umwandlung in Kohlenoxydgas, welches unter Aufbrausen entweicht, in Oxalsäure und in Salzsäure. $C^8H^2Cl^4O^8 + 4HO = C^4H^2O^8 + 4CO + 4HCl$. — Hierbei geben 100 Th. Ester 38,82 Th. hypothetisch trockne Oxalsäure und eine Menge Kohlenoxyd, welche 4,12 Th. Kohlenstoff hält. Er verwandelt sich daher an feuchter Luft schnell in krystallisirte Oxalsäure. MALAGUTI.

Perchloroxalformester.

$$C^8Cl^6O^8 = 2C^2Cl^3O,C^4O^6.$$

A. CAHOURS (1846). *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 343; auch *J. pr. Chem.* 40, 425; Ausz. *Compt. rend.* 23, 1071.

Perchloroxalsaurer Methyläther, Oxalate de Methylène perchloré.

Man bringt ganz trocknen Oxalformester in mit trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen, und setzt sie dem Sonnenlichte aus. Die sogleich eintretende lebhafte Einwirkung lässt bald nach. Zeigt sich nach mehrtägiger Einwirkung des kräftigsten Sonnenlichts keine Schwächung mehr in der Farbe des Chlorgases, welches überschüssig sein muss, so ist der Ester völlig in Krystalle der Chlorverbindung verwandelt.

Schneeweifse, perlglänzende Krystallblätter, in gelinder Wärme schmelzend, in stärkerer sich theilweise unzersetzt sublimirend; von sehr starkem Geruch, dem des Phosgens ähnlich.

			CAHOURS
8 C	48	14,79	14,69
6 Cl	212,4	65,48	65,06
8 O	64	19,73	20,25
$C^8Cl^6O^8$	324,4	100,00	100,00

Schon bei der Sublimation zerfällt er theilweise in Phosgengas und Kohlenoxydgas, aber völlig beim Leiten des Dampfes durch eine auf 300 bis 400° erhitzte Glasröhre. $C^8Cl^6O^8 = 6CClO + 2CO$. — In concentrirtem Kali verschwindet er unter heftiger Einwirkung, und Bildung von oxalsaurem und kohlensaurem Kali und Chlorkalium. $C^8Cl^6O^8 + 12KO = C^4K^2O^8 + 4(KO,CO^2) + 6KCl$. Eben so wirken Natronlauge und Barytwasser. — Beim Zusammenbringen mit Ammoniakgas erhält man unter heftiger Einwirkung Carbamid $= CNH^2O$ (I, 890) und Salmiak. [Nach welcher Gleichung?] Es entsteht dabei etwas braune Materie. — Mit Holzgeist zersetzt sich der Perchloroxalformester unter starker Erhitzung und Aufbrausen in sich entwickelndes salzsaures Gas, in Oxalformester, $\frac{1}{3}$ des Perchloroxalformesters betragend, und in Chlorameisenformester (IV, 261). Fügt man daher Wasser zu dem erkalteten Gemisch, so senkt sich daraus ein schweres Oel nieder, welches bei der Destillation zwischen 78 und 82° den Chlorameisenformester, dann bei 162° den Oxalformester übergehen lässt. $C^8Cl^6O^8 + 4C^2H^4O^2 = 4HCl + C^8H^6O^8 + 2C^4H^3ClO^4$. — Weingeist, in kleinen Antheilen auf den Ester gegossen, bewirkt unter lebhafter Wärmeentwicklung starkes Aufbrausen von salzsaurem Gas, während Oxalvinester und Chlorameisenvinester bleibt. Bewirkt frischer Weingeist kein Aufbrausen mehr, so lässt man erkalten und mischt mit viel Wasser, wodurch ein öliges Gemisch der beiden Ester niedergeschlagen wird, welche durch die Destillation geschieden werden. $C^8Cl^6O^8 + 4C^4H^6O^2 = 4HCl + C^{12}H^{10}O^8 + 2C^6H^5ClO^4$.

— Eben so verwandelt sich Fuselöl mit dem Perchloroxalformester unter Erhitzung und Salzsäureentwicklung in Oxalmylester und Chlorameisenmylester. $C^8Cl^6O^8 + 4C^{10}H^{12}O^2 = 4HCl + C^{24}H^{22}O^8 + 2C^{12}H^{11}ClO^4$. CAHOURS.

Oxal-Formamester. $C^6NH^5O^6 = C^2H^3Ad,C^4O^6$.

DUMAS u. PELIGOT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 60.

Oxamethylan, *Oxaméthylane.*

Man leitet über erwärmten Oxalformester trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung, bis die anfangs flüssige Masse bei gleich bleibender Wärme allmälig zu einer weifsen Krystallmasse erstarrt. $2C^2H^3O,C^4O^6 + NH^3 = C^6H^5NO^6 + C^2H^4O^2$. Wiewohl die Absorption des Ammoniaks unter einiger Erhitzung erfolgt, so muss man doch noch von aufsen erhitzen, dass die Masse flüssig bleibt, wenn die vollständige Umwandlung erfolgen soll. DUMAS u. PELIGOT.

Weifse Krystallmasse. DUMAS u. PELIGOT. Krystallisirt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in perlglänzenden Würfeln. LIEBIG. In kochendem Weingeist löslich.

			DUMAS u. PELIGOT
6 C	36	34,95	35,0
5 H	5	4,86	5,0
N	14	13,59	13,9
6 O	48	46,60	46,1
C^2H^3Ad,C^4O^6	103	100,00	100,0

Lässt sich als Ester der Oxaminsäure betrachten (IV, 187). Kocht man ihn mit Wasser unter allmäligem Zutröpfeln von Ammoniak, so dass die auftretende Säure immer wieder neutralisirt wird, bis zur völligen Zersetzung des Amesters, so hält die Flüssigkeit nichts, als oxaminsaures Ammoniak. BALARD (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 101; auch *Ann. Pharm.* 42, 203; auch *J. pr. Chem.* 25, 84).

Oxal-Vinester.
$C^{12}H^{10}O^8 = 2C^4H^5O,C^4O^6$.

BERGMAN. Dessen *Opuscula* 1, 256.
THÉNARD. *Mém. de la Soc. d'Arcueil* 2, 11.
BAUHOF. *Schw.* 19, 308.
J. DUMAS u. P. BOULLAY. *J. Pharm.* 14, 113; auch *Schw.* 52, 337 u. 432.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 54, 237; auch *Ann. Pharm.* 10, 288.

Kleenaphtha, *Kleeäther*, *Oxaläther*, *kleesaures* oder *oxalsaures Aethyloxyd*. *Éther oxalique*, *Oxalate d'Oxyde d'Éthyle*, *Oxalate éthylique.* — Zuerst von BERGMAN bemerkt, von THÉNARD, BAUHOF, DUMAS u. BOULLAY genauer untersucht.

Bildet sich beim Erhitzen von Oxalsäure mit Weingeist, BAUHOF, leichter bei Gegenwart von Schwefelsäure, THÉNARD. Entsteht auch bei der Zersetzung des Perchloroxalformesters durch Weingeist, neben Oxalameisenvinester und Salzsäure. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* 19, 348).

Darstellung. 1. Man erwärmt einige Tage und destillirt dann 1 Th. Oxalsäure mit 8 bis 10 Th. Weingeist von 96 Procent, giefst das Destillat 6mal und öfter zurück, bis der Rückstand nicht mehr krystallisirt, sondern als eine ölige Flüssigkeit erscheint, welche

sich dann bei gewechselter Vorlage, ohne einen Rückstand zu lassen, als Ester überdestilliren lässt; die freie Säure wird durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk abgetrennt. BAUHOF. Man erhitze die entwässerte Oxalsäure mit der dreifachen Menge absoluten Weingeists 8 Tage lang auf dem Wasserbade in einem Kolben, der mit einem aufwärts gehenden, mit feuchtem Papier umgebenen, 3 Fuſs langen Rohre verbunden ist, so dass sich darin der Weingeist verdichte und immer wieder zurückfliefse, setze dann ein gebogenes Rohr b (App. 51) auf den Kolben und destillire bei gewechselter Vorlage, indem zuerst Weingeist, dann der Ester übergeht. GM. — Als BERGMAN gleiche Theile Kleesäure und Weingeist destillirte, so erhielt er zuerst Weingeist, dann ein Destillat, aus welchem Kalkwasser einen auf dem Wasser schwimmenden, nur schwierig verbrennenden Aether abschied, und zuletzt ein schweres Oel. — 2. Man destillirt 1 Th. verwitterte Oxalsäure mit 6 Th. absolutem Weingeist in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte, bis der Siedpunct auf 140° gestiegen ist, giefst das Destillat zurück, destillirt bis zu 160° Siedpunct, schüttelt dann den Rückstand, der gröfstentheils aus Ester besteht, einigemal mit Wasser, welches die freie Säure entzieht, und rectificirt ihn über Bleioxyd; das über 180° Uebergehende ist reiner Ester, von 2 Th. Säure 1 Th. betragend. MITSCHERLICH (*Lehrb.*). — 3. Man erhitzt Oxalsäure in einer tubulirten Retorte, bis sie anfängt, weifse Nebel zu entwickeln, und lässt den Weingeist durch den Tubus tropfenweise hinzu. So geht, neben etwas unzersetztem Weingeist, der Ester in grofser Menge über. GAULTIER DE CLAUBRY (*Rev. scientif.* 9, 363; auch *Ann. Pharm.* 43, 127). — 4. Weingeist, mit Oxalsäure in einer engen Glasröhre mit dünnen Wänden rasch auf 200° erhitzt, bildet sogleich den Ester. GUÉRIN (ebendas.). — 5. Man destillirt 15 Th. Oxalsäure mit 18 Th. Weingeist und 5 Th. Vitriolöl, bis sich ein wenig Vinäther erzeugt; der braune, saure Rückstand in der Retorte setzt beim Vermischen mit Wasser den Oxalvinester ab, welcher mit wässrigem Kali und kaltem Wasser gewaschen wird. THÉNARD. — Die Ausbeute ist gering. DUMAS u. BOULLAY. — 6. Man destillirt 1 Th. Sauerkleesalz, 1 Th. Weingeist und 2 Th. Vitriolöl, bis die Retorte keinen Weingeist mehr enthält; zuerst geht Weingeist über, dann Aether, dann eine ölige, sich zu Boden setzende, den meisten Ester haltende Flüssigkeit. Man giefst den Weingeist ab (der, noch 1 oder 2 mal in die Retorte zurückgegeben, noch mehr Ester liefert, und dann mit Wasser versetzt noch etwas absetzt), schüttelt die schwere Flüssigkeit in einem Cylinder mit Wasser, setzt sie der Luft aus, zur Verdunstung des Aethers, der sie anfangs oft leichter als Wasser machte, befreit sie durch Kochen über Bleiglätte in einem Kolben mit kurzem Halse, bis der Siedpunct von etwa 90 bis 100 auf 183 bis 184° gestiegen ist, sowohl von Säure, als von Aether, Weingeist und Wasser, decanthirt, und destillirt den Ester in einer sehr trocknen Retorte. DUMAS u. BOULLAY. — Diesem Ester ist anfangs viel weinschwefelsaures Weinöl beigemischt, welches aber durch das Kochen mit Bleiglätte, wenn es lange genug dauert, völlig entfernt wird. Man erkennt seine Gegenwart, wenn man in einer Schale auf den Ester ein Stück Kalium wirft, und die Flüssigkeit anzündet; die kohlig werdende Masse geräth ins Glühen, und lässt einen Rückstand, welcher, in Wasser gelöst und filtrirt, Chlorbaryum fällt und mit Salzsäure Hydrothion entwickelt. SERULLAS (*Pogg.* 15, 34).

Eigenschaften. In rectificirtem Zustande farblos, sonst gelblich, THÉNARD, bräunlichgelb, BAUHOF. Oelartig. Von 1,0929 spec. Gew. bei 7,5°; siedet bei 183 bis 184° bei 0,76 M. Luftdruck; Dampfdichte = 5,087, DUMAS u. BOULLAY; = 5,10, CAHOURS. Geruchlos, THÉNARD; riecht dem Weinöl und Fuselöl ähnlich, BAUHOF; riecht gewürzhaft, zugleich etwas knoblauchartig, DUMAS u. BOULLAY. Schmeckt schwach zusammenziehend, THÉNARD; schmeckt sehr ekelhaft, bitterlich, zusammenziehend, BAUHOF.

			Dum.u.Boull.	Dumas	Cahours			Maafs	Dichte
12 C	72	49,31	49,28	49,4	49,00	C-Dampf		12	4,9920
10 H	10	6,85	6,79	6,8	6,77	H-Gas		10	0,6930
8 O	64	43,84	43,93	43,8	44,23	O-Gas		4	4,4372
$C^{12}H^{10}O^8$	146	100,00	100,00	100,0	100,00	Ester-Dampf		2	10,1222
								1	5,0611

Zersetzungen. 1. Durch *Chlorgas* wird der Ester, jedoch nur unter Mitwirkung von Wärme und Sonnenlicht, in Perchloroxalvinester ($C^{12}Cl^{10}O^8$) und Salzsäure zersetzt. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 74, 299). vgl. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 317). — 2. In Berührung mit *Wasser* zerfällt der Ester langsam in der Kälte, schnell in der Hitze, in Weingeist und Oxalsäure. Bei der Destillation mit Wasser erfolgt die Zersetzung sogleich, BAUHOF; bei kaltem Zusammenstellen allmälig, DUMAS u. BOULLAY; bei nicht gut verschlossenen Gefäfsen bewirkt schon die eindringende feuchte Luft, dass Oxalsäure anschiefst. — 3. *Wässrige fixe Alkalien*, wie Kalilauge, THÉNARD, oder Kalkwasser, BAUHOF, bewirken noch schneller dieselbe Zersetzung. 100 Th. Ester liefern mit Kali 62,18 Th. absoluten Weingeist und oxalsaures Kali, worin 48,98 hypothetisch trockne Oxalsäure; also Ueberschuss von 11,16, welcher bei der Regeneration des Weingeists aufgenommener Wasserstoff und Sauerstoff ist. DUMAS u. BOULLAY. — Das Verhalten des Esters gegen eine unzureichende Kalimenge s. bei Weinoxalsäure. — 4. Der Ester, in einer Retorte zu *Kalk-Kalihydrat* gefügt, zieht sich unter starker Wärmeentwicklung in das Pulver, wohl oxalsaures Kali und Weingeistkali bildend; beim Erhitzen entwickelt die Masse Wasserstoffgas, und hält jetzt Essigsäure (vom Weingeist) und Kohlensäure (von der Oxalsäure herrührend). DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* 73, 152; auch *Ann. Pharm.* 35, 161; auch *J. pr. Chem* 21, 373). — 5. *Wässriges Ammoniak* zersetzt den Ester in Weingeist und Oxamid. LIEBIG (*Pogg.* 31, 334). $2C^4H^5O,C^6O^6 + 2NH^3 = 2C^4H^6O^2 + C^4N^2H^4O^4$. — Die sich beim Schütteln mit überschüssigem wässrigen Ammoniak darin vertheilenden Estertropfen erstarren dabei unter Beibehaltung ihrer Kugelform zu weifsen Massen. DUMAS. — BAUHOF, welcher auf diese Weise zuerst das Oxamid wahrnahm, hielt es für eine Verbindung des Esters mit Ammoniak. — 6. *Trocknes Ammoniakgas*, durch den Ester geleitet, wird unter Wärmeentwicklung absorbirt, und zersetzt ihn in Weingeist und Oxamäthan; bei längerem Durchleiten entsteht auch etwas Oxamid. DUMAS, LIEBIG. $2C^4H^5O,C^4O^6 + NH^3 = C^4H^6O^2 + C^8NH^7O^6$. Hierbei liefern 100 Th. Ester 31,536 Th. absoluten Weingeist und 78,672 (76 bis 77, DUMAS) Th. Oxamäthan. DUMAS u. BOULLAY. — Bei völlig trocknem Ammoniakgas und Ester bleibt selbst in der Wärme der meiste Ester unverändert, und es bildet sich neben viel Oxamäthan nur wenig Oxamid. Mit trocknem Ammoniakgas gesättigter absoluter Weingeist bildet mit trocknem Ester gar kein Oxamid, sondern eine klare Flüssigkeit, bei deren Abdampfen viel Oxamäthan bleibt. LIEBIG (*Pogg.* 31, 359).

7. *Kalium* und *Natrium* zersetzen den Ester in der Wärme in Kohlenoxydgas, Kohlenvinester und andere Producte. — Natrium wirkt in der Kälte nicht ein; bis zu seinem Erweichen erwärmt, tritt es aus seiner Oxydrinde heraus, erzeugt gelbweifse Flocken, welche allmälig dunkelroth werden, und fängt erst bei 130° an, Gas zu entwickeln. Dieses beträgt, wenn frische Natriumstücke keine Gasbildung mehr veranlassen, von 5,07 Gramm angewendetem Ester ungefähr 586 C. C. Meter, und besteht aus Kohlenoxydgas, dem ungefähr $^1/_{13}$ Maafs Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas beigemengt ist. Es bleibt hierbei eine dunkelrothe, in der Wärme syrupartige, in der Kälte extractartige Masse von eigenthümlichem Geruche. Sie löst sich leicht in Wasser, wobei sich der Kohlenvinester nach oben ausscheidet. Auch in absolutem Weingeist löst sie sich völlig, und diese Lösung, im Vacuum über Vitriolöl warm verdunstet, lässt eine glasglänzende Masse, die ein braunrothes, schnell feucht und klebrig werdendes Pulver gibt. Ettling (*Ann. Pharm.* 19, 18; auch *Pogg.* 39, 157). — Kalium liefert ebenfalls Kohlenoxyd und Kohlenvinester; der Rückstand hält etwas oxalsaures Kali. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* 9. 201; auch *Ann. Pharm.* 47, 292; auch *J. pr. Chem.* 30, 241). — Die dunkle Färbung stellt sich sogleich mit der anfangenden Einwirkung des Natriums ein; ist diese stark, so steigt die Temperatur, und mit dem Kohlenoxydgase verflüchtigt sich auch Oxal- und Kohlen-Vinester; also entsteht letzterer nicht erst beim Zufügen von Wasser. Auch lässt sich von der gebildeten Masse sogleich der Kohlenvinester abdestilliren, welcher viel beträgt. Die hierauf bleibende Masse gibt mit Wasser eine schwarzbraune alkalische Lösung, welche bei der Destillation viel Weingeist liefert. Aus der rückständigen Flüssigkeit fällt Schwefelsäure schwarze Flocken von *Nigrinsäure*, während das Filtrat bei der Destillation Ameisensäure liefert, wobei sich noch mehr Nigrinsäure in der Retorte absetzt, während Oxalsäure gelöst bleibt. Löwig u Weidmann.

Diese *Nigrinsäure* wird mit Wasser und Aether gewaschen, so lange sich diese noch bräunlich färben, dann in Weingeist gelöst, den man von einer Spur ungelöst bleibender schwarzer Materie abfiltrirt und abdampft. Auch kann man sie erhalten, indem man die nach dem Abdestilliren des Kohlenvinesters gebliebene Masse in Wasser löst, durch Bleizucker fällt, den braunen Niederschlag wäscht, in Wasser vertheilt, durch Hydrothion zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte, anfangs blassgelbe Flüssigkeit in flachen Schalen an der Luft im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit Wasser übergiefst und wieder abdampft, und die hierbei wieder unlöslich gewordene Nigrinsäure durch Wasser von der Oxalsäure befreit. Die so erhaltene Säure bleibt bei der Behandlung mit Aether zum Theil mit schwarzer Farbe ungelöst; zum Theil löst sie sich darin mit brauner Farbe, geht aber ebenfalls beim Erhitzen mit Wasser in die schwarze Säure über, welche sich nicht in Aether löst. So sind drei Zustände der Säure zu unterscheiden: Der durch Hydrothion unter Ausscheidung von Schwefel hervorgebrachte, in welchem sie mit blassgelber Farbe in Wasser löslich ist; der bei unvollkommener Oxydation an der Luft erzeugte, in welchem sie sich nicht in Wasser löst, aber, mit brauner Farbe, in Aether; und der bei vollkommener Oxydation erzeugte, in welchem sie schwarz, und weder in Wasser noch in Aether, aber in Weingeist löslich ist. Die schwarze Säure röthet, in Weingeist gelöst, schwach Lackmus. Sie gibt mit wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron braunschwarze Lösungen, welche beim Abdampfen schwarze spröde amorphe Massen lassen. Die übrigen Salze sind fast alle in Wasser unlöslich und braun oder schwarz. Die ammoniakalische Lösung, durch Abdampfen vom überschüssigen Ammoniak befreit, gibt mit Bleizucker einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° 42,72 Proc. PbO, 31,59 C, 3,03 H und 22,66 O hält, also = $PbO,C^{14}H^7O^7$ ist. Löwig u. Weidmann (*Pogg.* 50, 107). — Bei früheren Versuchen mit Oxalvinester und Kalium glaubte Löwig (*Pogg.* 37, 400) die Bildung von krokonsaurem Kali und Vinäther bemerkt zu haben.

Eine genügende Erklärung von dieser Zersetzung des Oxalvinesters und Bildung des Kohlenvinesters ist noch nicht gegeben. Allerdings ist $C^{12}H^{10}O^8$

(Oxalvinester) = $C^{10}H^{10}O^6$ (Kohlenvinester) + 2 CO. Aber da das Natrium verschwindet und in die Masse eingeht, so ist am wenigsten hier an eine katalytische Wirkung des Natriums zu denken. Vielleicht bildet sich anfangs blofs sogenanntes Aether-Natron ($C^4H^5NaO^2$), nebst Kohlenvinester und Kohlenoxyd, und alle übrige Zersetzungsproducte entstehen in Folge der Einwirkung des Aethernatrons auf den jedenfalls im Anfange überschüssigen Oxalvinester: $C^{12}H^{10}O^8 + Na = C^4H^5NaO^2 + C^5H^5O^3 + 3CO$. — Andere Erklärungen sind von Döbereiner (*J. pr. Chem.* 28, 168) und von Löwig u. Weidmann (*Pogg.* 50, 117) gegeben.

Verbindungen. Der Oxalvinester löst sich ein wenig in *Wasser*.

Fügt man unter 0° zum Ester nach und nach *Zweifachchlorzinn*, bis Alles zu einer Masse erstarrt, so erhält man büschelförmig vereinigte Nadeln, aus welchen Wasser wieder den Ester scheidet. Lewy (*Compt. rend.* 21, 371; auch *J. pr. Chem.* 37, 480).

			Lewy
12 C	72	17,76	17,59
10 H	10	2,46	2,56
8 O	64	15,78	16,22
2 Sn	118	29,09	29,25
4 Cl	141,6	34,91	34,38
$C^{12}H^{10}O^8,2SnCl^2$	405,6	100,00	100,00

Der Ester löst sich in *Weingeist*, daraus durch Wasser fällbar.

Wein-Oxalsäure.

$$C^4H^6O^2,C^4O^6 = HO,C^2O^3 + C^4H^5O,C^2O^3.$$

Mitscherlich (1834). *Pogg.* 33, 332. — *Lehrb.* Aufl. 4, 1, 208.

Aetherkleesäure, Aetheroxalsäure, Acide oxalovinique.

Man versetzt die Lösung des Oxalvinesters in absolutem Weingeist mit so viel in absolutem Weingeist gelöstem Kalihydrat, dass es nur hinreicht, die Hälfte der im Ester anzunehmenden Oxalsäure zu sättigen, wäscht die niederfallenden Krystallschuppen des weinoxalsauren Kalis auf dem Filter mit absolutem Weingeist, löst sie in wasserhaltendem Weingeist, der das beigemengte oxalsaure Kali zurücklässt, scheidet aus dem Filtrate durch eine angemessene Menge von Schwefelsäure das Kali, verdünnt die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte weingeistige Weinoxalsäure mit Wasser, sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, dampft das Filtrat im Wasserbade zum Syrup ab, aus welchem das Barytsalz in Krystallen anschiefst, und scheidet aus diesen nach dem Lösen in Wasser durch Schwefelsäure die wässrige Weinoxalsäure.

Die *wässrige Säure* lässt sich weder auf dem Wasserbade, noch im Vacuum concentriren, sondern lässt dabei am Ende krystallisirte Oxalsäure.

Die *weinoxalsauren Salze* werden durch Kochen mit überschüssigem wässrigen fixen Alkali in oxalsaures Alkali und Weingeist zersetzt.

Kalisalz. Krystallschuppen, die sich bei 100° nicht zersetzen, und dabei auch keinen Gewichtsverlust erleiden. Löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus schwierig. Löst sich kaum in absolutem, aber ziemlich leicht in wässrigem Weingeist. 100 Th. Salz

durch Kochen mit Kalilauge zersetzt, liefern oxalsaures Kali, worin 47,23 Th. hypothetisch trockne Oxalsäure.

Krystallisirt			Mitscherlich
KO	47,2	30,22	30,41
8 C	48	30,73	30,90
5 H	5	3,20	3,01
7 O	56	35,85	35,68
$C^4H^5KO^2,C^4O^6$	156,2	100,00	100,00

$= C^4(K,C^4H^5)O^8 = KO,C^2O^3 + C^4H^5O,C^2O^3$.

Das *Barytsalz* und das *Kalisalz*, welches wie das Barytsalz erhalten wird, krystallisiren aus der auf dem Wasserbade zu Syrupdicke abgedampften wässrigen Lösung.

Beim Kochen des wässrigen Kalisalzes mit Chlorcalcium fällt oxalsaurer Kalk nieder; eben so scheidet sich aus einem Gemisch des wässrigen Kalisalzes mit Bleizucker oder mit schwefelsaurem Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxydul oder Kupferoxyd beim Erwärmen oder längeren Hinstellen ein oxalsaures schweres Metallsalz aus; auch zerfällt die wässrige Säure in Berührung mit Kupferoxyd in Weingeist und oxalsaures Kupferoxyd. Mitscherlich.

b. *Schwefelkern.* $C^4H^2S^2$.

Bisulfovinäther. $C^4H^3S^2O = C^4H^2S^2,HO$.

Malaguti (1839). *Ann. Chim. Phys.* 70, 354; auch *Ann. Pharm.* 32, 29.

Schwefeläther, Éther sulfuré.

Beim Leiten von Hydrothiongas durch, in einer Retorte befindlichen, Bichlorvinäther ($C^4Cl^2H^3O$) destillirt unter schwacher Wärmeentwicklung in kleiner Menge eine in Wasser nicht lösliche, darin niederfallende ölige und eine sich darin lösende übelriechende Materie über. Zuletzt befördert man die Destillation durch äufsere Wärme; doch wird dadurch die Ausbeute nicht sehr vermehrt, da der Rückstand bald schwarz und dick wird. Das Destillat gesteht bei mehrtägigem Hinstellen zu einem weichen Gemenge von Nadeln und Schuppen und von einem Oele. Presst man dieses zwischen Papier aus, und lässt den Rückstand wiederholt aus kochendem Weingeist anschiefsen, so erhält man zuerst ein Gemenge von Nadeln und Blättchen und zuletzt reine Nadeln von Bisulfovinäther. Die in den Mutterlaugen gelöst bleibenden Blättchen von Sulfochlorvinäther lassen sich durch weiteres Abdampfen und Erkälten erhalten, und durch wiederholtes Lösen in heifsem Weingeist, und Beseitigen der im Anfange des Erkaltens erscheinenden Nadeln reinigen.

Farblose Nadeln, von schwachem, an den des Chlorschwefels erinnernden Geruche, bei 120 bis 123° schmelzend, und beim Erkalten zu einer harten spröden Krystallmasse erstarrend. Malaguti.

			Malaguti
4 C	24	35,82	35,71
3 H	3	4,48	4,52
2 S	32	47,76	47,01
O	8	11,94	12,76
$C^4H^3S^2O$	67	100,00	100,00

Die Nadeln werden durch weingeistiges Kali in Schwefelkalium und essigsaures Kali zersetzt. $C^4H^3S^2O + 3KO = C^4H^3KO^4 + 2KS$.

Sie lösen sich in Aether und Weingeist, nicht in Wasser. MALAGUTI.

c. *Iodkerne.*

α. Iodkern C^4JH^3.

Sogenanntes Iodacetyl. C^4JH^3.

REGNAULT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 59, 370; auch *Ann. Pharm.* 15, 69.
EMIL KOPP. *Compt. rend.* 18, 871; auch *J. pr. Chem.* 33, 185.

Iodaldehyden, *Iodure d'Acetyle*, *Iodure d'Aldehydène* (sofern das hypothetische Radical C^4H^3 Acetyl oder Aldehyden genannt wird), *Iodéthase* LAURENT, [*Vinasch*].

Iodvine ($C^4H^4J^2$), mit concentrirtem weingeistigen Kali übergossen, entwickelt sogleich den Dampf des Iodacetyls. Man erwärmt zuletzt auf 50 bis 60°, um den Dampf völlig auszutreiben, leitet ihn zuerst durch wenig Wasser, dann durch eine lange Chlorcalciumröhre, dann in eine mit Eis und Salz abgekühlte Vorlage, worin er sich verdichtet, während zugleich erzeugtes Vinegas weiter geht. REGNAULT. $C^4H^4J^2 + KO = C^4JH^3 + KJ + HO$. — Ein Theil des $C^4H^4J^2$ zersetzt sich jedoch dabei in C^4H^4 und in 2J. — E. KOPP destillirt das Iodvine mit weingeistigem Kali ohne Weiteres bei stark erkälteter Vorlage, und fällt aus dem weingeistigen Destillate das Oel durch Wasser.

Farblose ölige Flüssigkeit. REGNAULT. Von 1,98 spec. Gewicht, bei 56° siedend. E. KOPP. Dampfdichte ungefähr = 4,78; riecht knoblauchartig, REGNAULT; riecht zwiebelartig, KOPP.

Es wird durch rauchende Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Freiwerden von Iod zersetzt, aber durch kalte reine Salpetersäure, so wie durch Schwefelsäure und Salzsäure nicht. E. KOPP.

Es löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether.

			E. KOPP		Maafs	Dichte
4 C	24	15,69	15,20	C-Dampf	4	1,6640
3 H	3	1,96	2,00	H-Gas	3	0,2079
J	126	82,35		J-Dampf	1	8,7356
C^4JH^3	153	100,00		Iodacetyl-Dampf	2	10,6075
					1	5,3037

β. Iodkern C^4J^3H.

Iodal. C^4J^3H,O^2.

Hierher gehören vielleicht folgende zwei Flüssigkeiten:

a. Man bringt in eine, mit einem lose verschlossenen Glasstöpsel versehene Flasche die Lösung von 1 Th. Iod in 4 Th. absolutem Weingeist, und dazu fast eben so viel concentrirte Salpetersäure. Wenn sich das braune Ge-

misch in 2 bis 8 Tagen nicht entfärbt hat, so fügt man noch Salpetersäure hinzu. Unter fortwährender Entwicklung von Gas, welches gröfstentheils aus Stickoxydul besteht, bildet sich ein Oel, welches man mit dem Stechheber herausnimmt. Da es noch Weingeist, Salpetersäure und Salpetrigvinester beigemischt hält, so destillirt man es über kohlensauren Kalk und Chlorcalcium. Der Siedpunct beginnt bei 25°, und steigt bis zu 115°, bei welcher Hitze der Rückstand sich zersetzt, und durch freiwerdendes Iod das Destillat röthet. Das im Anfange übergehende Destillat hält viel Salpetrigvinester, das zuletzt erhaltene hält nur Spuren, die man durch mehrtägiges Hinstellen mit der 30fachen Wassermenge entzieht.

Das so erhaltene Oel riecht dem Chloral ähnlich. — Es bildet unter Wasser an der Berührungsfläche in einigen Tagen Nadeln. Es entwickelt mit Vitriolöl Iod, und wird durch Kali in Iodoform verwandelt. — Es löst leicht Schwefel, Brom und Chlor, und löst sich in Holzgeist und Weingeist. Aimé (*Ann. Chim. Phys.* 64, 217; auch *Ann. Pharm.* 23, 258; auch *J. pr. Chem.* 12, 188).

b. Giefst man zu, in einer geräumigen Flasche erhitzter, Salpetersäure eine gesättigte Lösung von Iod in Weingeist, so entfärbt sich dieselbe unter heftiger Einwirkung und Entwicklung von Stickoxydgas, Essigsäure und Salpetrigvinester. Trägt man hierauf unter fortgesetztem Erhitzen von aufsen frisches Iod ein, bis zum Aufhören der Reaction und Verschwinden der Farbe, so senkt sich beim Erkalten die Verbindung als ein gelbliches Oel zu Boden. — Die darüber stehende saure Flüssigkeit setzt bei Zusatz von Wasser noch etwas Oel ab, und noch mehr beim Neutralisiren mit Kali, doch ist dieses Oel gefärbter; am vollständigsten lässt es sich durch Schütteln mit Vinäther aus der sauren Flüssigkeit ausziehen.

Das Oel ist klar, blassgelb, von 1,34 spec. Gewicht, riecht stark durchdringend, und sehr verschieden von dem Iodvinafer. Es röthet Lackmus, da es sich wegen seiner leichten Zersetzbarkeit weder durch Destillation noch durch Alkali von der anhängenden Säure befreien lässt. Es siedet bei 110°, jedoch unter Zersetzung und Bräunung; an der Luft verdunstet es sehr langsam, unter Verdickung und Entfärbung; rascher verdunstet es auf der Hand, einen Iodflecken lassend. Beim Erhitzen in einer Retorte lässt es bei 71° langsam eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit übergehen, während ein dicker dunkler Rückstand bleibt, welcher bei 193° sich auch noch unter Entwicklung von Ioddämpfen und Rücklassung glänzender Kohle verflüchtigt. — Dem Sonnenlicht in verschlossenen Gefäfsen dargeboten, färbt sich das Oel dunkler und lässt Iod anschiefsen.

Chlorgas röthet das Oel unter Bildung von salzsaurem Gas, ohne es jedoch bei Mittelwärme völlig zu zersetzen. — Kalte Salpetersäure wirkt nicht auf das Oel ein. Vitriolöl bräunt es, und beim Erhitzen schwärzt es dasselbe unter Entwicklung von Ioddampf und Sublimation gelblicher Säulen, vielleicht von $C^4H^4J^2$. Salzsäure färbt das Oel langsam braun, und nimmt eine gelbe Farbe an. Concentrirte Kalilauge entfärbt das Oel unter Entwicklung von Wärme und etwas Gas, und nimmt eine rothe Farbe an; aber beim Schütteln mit Wasser wird das Oel wieder gelblich und Lackmus röthend; wirkt die Lauge in hinreichender Menge ein, so scheint sich das Oel in ein farbloses öliges Hydrocarbon und Iodkalium zu zersetzen; iodsaures Kali entsteht hierbei nicht. Kalium zersetzt das Oel unter Wärmeentwicklung, wobei Iodkalium und Kohle bleibt. Phosphor erzeugt unter heftiger Wärmeentwicklung Iodphosphor; dieselbe Zersetzung erfolgt auch unter Wasser, welches dann Hydriod aufnimmt. — Das Oel löst sich reichlich in Aether und Weingeist, aus letzterem durch Wasser scheidbar. Johnston (*Phil. Mag. J.* 2, 415; auch *Schw.* 68, 213; auch *Ann. Pharm.* 9, 206). — Johnston betrachtet diese Flüssigkeit als iodsaures Aethyloxyd, *Iodic Aether.*

d. *Bromkerne.*

α. Bromkern C^4BrH^3.

Sogenanntes Bromacetyl. C^4BrH^3.

REGNAULT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 59, 362; auch *Ann. Pharm.* 15, 63.

Bromaldehyden, Bromure d'Acetyle, Bromure d'Aldehydène, Brométbase LAURENT, [*Vinam*].

In Weingeist gelöstes Bromvine ($C^4H^4Br^2$) entwickelt mit wässrigem Kali von freien Stücken den Dampf des Bromacetyls, welcher bei zuletzt angebrachter Erwärmung auf 30 bis 40° völlig entweicht. Man leitet ihn durch wenig Wasser, dann durch ein langes Chlorcalciumrohr, dann in eine mit Eis und Salz umgebene Vorlage, worin er sich, ganz frei von Bromvine, verdichtet. $C^4H^4Br^2 + KO = C^4BrH^3 + KBr + HO$.

Farblose sehr dünne Flüssigkeit, von ungefähr 1,52 spec. Gewicht, schon bei Mittelwärme siedend und einen Dampf von 3,691 Dichte bildend. Riecht ätherisch, knoblauchartig, doch nicht unangenehm. REGNAULT.

			REGNAULT		Maafs	Dichte
4 C	24	22,43	22,48	C-Dampf	4	1,6640
3 H	3	2,80	2,92	H-Gas	3	0,2079
Br	80	74,77	74,60	Br-Dampf	1	5,5465
C^4BrH^3	107	100,00	100,00	Bromacetyl-Dampf	2	7,4184
					1	3,7092

Durch Chlor wird die Flüssigkeit in ein dem Chlorvine ähnliches Oel zersetzt. Setzt man die Flüssigkeit, mit Brom in eine Glaskugel eingeschmolzen, einige Tage dem Sonnenlichte aus, so entweichen beim Abbrechen der Spitze viele saure Dämpfe, wohl von Hydrobrom. Beim Waschen der übrig gebliebenen Flüssigkeit mit kalihaltendem Wasser setzt sich eine Flüssigkeit nieder, welche schwerer als Vitriolöl ist, und erst über 100° kocht, ganz dem Bromvine ähnlich, aber nur 9,38 Proc. C und 1,30 H, also zu viel Brom haltend, vielleicht weil sie einen Bromkohlenstoff gelöst hält. REGNAULT. Diese Flüssigkeit könnte $C^4H^3Br^3$ sein, oder, da sich Hydrobromgas entwickelte, vielleicht C^4HBr^3. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 60, 327; auch *Ann. Pharm.* 18, 165). — Kalium zersetzt das Bromacetyl bei Mittelwärme langsam, da es sich mit einer Rinde von Bromkalium bekleidet, aber beim Erhitzen erglüht es unter Abscheidung von Kohle. Auch auf schwach oder stark erhitztes Eisen setzt der Dampf Kohle ab. Ist das Eisen rothglühend, so erhält man ein nach Naphthalin riechendes Gas, welches in 100 Maafs 110 Maafs Wasserstoffgas und 90 Maafs Kohlenstoffdampf hält; ist das Eisen weniger heifs, so halten 100 Maafs Gas 129 M. Wasserstoffgas und 152 M. Kohlenstoffdampf, und wenn es noch kühler ist, 151 M. Wasserstoffgas und 160 M. Kohlenstoffdampf. REGNAULT.

β. Bromkern C^4Br^3H.

Bromal. C^4Br^3H,O^2.

LÖWIG (1832). *Ann. Pharm.* 3, 288. — *Pogg.* 36, 551. — *Org. Verbind.* 2, 92.

Formylbromid mit Kohlenacibromid Berzelius, *Oxyde de Bromethise* Laurent, [*Nevinim*].

Zersetzungen. 1. Man fügt in einem kalt gehaltenen Destillirapparate zu 1 Th. Aether oder absolutem Weingeist allmälig 3 bis 4 Th. Brom, stellt das Gemisch 12 Tage lang hin, destillirt davon 3/4 ab, aus Hydrobrom, Bromvinafer und schwerer Bromnaphtha bestehend, während im Rückstande Bromal mit etwas schwerer Bromnaphtha und Hydrobrom bleibt. Dieser Rückstand, mit Wasser gemischt, und in einer flachen Schale 12 bis 24 Stunden der Luft ausgesetzt, lässt grofse Krystalle von Bromalhydrat anschiefsen. Erwärmt man diese gelinde mit der 6fachen Menge Vitriolöl, so senkt sich das entwässerte Bromal als ein wasserhelles Oel nieder, welches man mechanisch vom meisten Vitriolöl sondert und endlich über gelöschten, dann wieder geglühten Kalk destillirt. Oder man kann das krystallisirte Bromalhydrat mit Vitriolöl destilliren.

2. Man fügt zu 1 Th. absolutem Weingeist in einer Flasche allmälig 3 Th. Brom, destillirt hiervon bei allmälig steigender Hitze gegen 5/6 ab, schüttelt den aus Bromal, schwerer Bromnaphtha, Hydrobrom und Ameisensäure bestehenden Rückstand mit viel Aether, trennt nach dem Subsidiren die obere ätherische Schicht, welche das Bromal und die schwere Bromnaphtha gelöst enthält (bei zu wenig Aether senkt sie sich zu Boden), von der unteren, in welcher sich die 2 Säuren befinden, destillirt von der oberen Schicht den Aether bei gelindester Wärme ab, setzt den Rückstand in einer flachen Schale der Luft aus, bis sich gelbliche Krystalle von Bromalhydrat gebildet haben, befreit diese durch Pressen zwischen Papier von der schweren Bromnaphtha, von welcher jedoch etwas beigemengt bleibt, und destillirt die Krystalle, wie oben, mit Vitriolöl. Löwig.

Nach Aimé lässt sich das Bromal (aus Weingeist, Salpetersäure und Brom) auf dieselbe Weise bereiten, wie das Iodal (IV, 880).

Eigenschaften. Wasserhelles Oel von 3,34 spec. Gewicht; etwas fettig anzufühlen; macht auf Papier Fettflecken, die nach einiger Zeit verschwinden. Siedet über 100° und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Riecht eigenthümlich durchdringend, die Augen heftig zu Thränen reizend, schmeckt höchst scharf und brennend, lange anhaltend.

			Löwig
4 C	24	8,54	8,64
H	1	0,36	0,38
3 Br	240	85,41	84'65
2 O	16	5,69	6,33
$C^4Br^3HO^2$	281	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Ueber glühendes Eisen geleitet, liefert das Bromal Bromeisen, Kohle und Kohlenoxydgas [und Wasserstoffgas]. — 2. Erhitzter Kalk oder Baryt erglüht im Bromaldampfe, unter Bildung von, mit Kohle gemengtem, Brommetall und Kohlenoxydgas [und Wasser?]. Bei gelindem Erwärmen sind sie ohne Wirkung. — 3. Wässrige fixe Alkalien zersetzen das Bromal bei gelinder Wärme in ameisensaures Alkali und Bromoform. $C^4Br^3HO^2 + HO,KO = C^2HKO^4$

+ C^2Br^3H. — Chlor, rauchende Salpetersäure und Vitriolöl wirken nicht zersetzend; raucht das Bromal bei Zusatz von Vitriolöl, so hält es noch schwere Bromnaphtha.

Verbindungen. Mit *Wasser*. a. *Bromalhydrat*. Bromal, der Luft dargeboten, verwandelt sich bald völlig in schneeweiſse Krystalle des Hydrats. Aus der Lösung des Bromals in wenig Wasser schieſsen bei längerem Aufbewahren groſse Krystalle des Hydrats von der Form des Kupfervitriols an. Die Krystalle schmelzen schon in der Wärme der Hand; sie haben den Geruch und Geschmack des Bromals. Vitriolöl verwandelt sie sogleich wieder in trocknes Bromal. Sie lösen sich leicht in Wasser, und schieſsen beim Abdampfen desselben wieder an.

	Groſse Krystalle		Löwig
4 C	24	7,57	7,75
5 H	5	1,58	1,57
3 Br	240	75,71	15,32
6 O	48	15,14	75,36
$C^4Br^3HO^2+4Aq$	317	100,00	100,00

b. *Wässriges Bromal*. Die Lösung zeigt den Geruch und Geschmack des Bromals, röthet nicht Lackmus und fällt nicht Silberlösung.

Das Bromal löst den *Phosphor* und *Schwefel*.

Es mischt sich leicht mit *Brom*.

Es mischt sich sehr leicht mit *Weingeist* und *Aether*. Löwig.

Gepaarte Bromverbindung.

Bromoxaform. $C^6HBr^5O^4$.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 488; auch *J. pr. Chem.* 41, 62; Ausz. *Compt. rend.* 21, 814.

Bromoxaforme. — Von Cahours 1845 entdeckt.

Bildet sich beim Einwirken von Brom auf wässrige citronsaure Alkalien. $C^{12}H^8O^{14} + 2HO + 14Br = C^6HBr^5O^4 + 6CO^2 + 9HBr$. s. *Citronsäure*.

Man fügt zu einer concentrirten wässrigen Lösung des citronsauren Kalis so lange Brom nach und nach in kleinen Antheilen, bis dieses kein Aufbrausen von Kohlensäure mehr erregt, und bis es der Flüssigkeit eine röthliche Färbung zu ertheilen beginnt, neutralisirt das überschüssige Brom durch behutsam zugefügte Kalilauge, destillirt das sich hierbei niedersenkende ölige Gemisch von Bromoxaform, Bromoform und einer in kleiner Menge vorhandenen besondern Materie gelinde mit Wasser, bis mit diesem nur noch wenige Oeltropfen von Bromoform übergehen, lässt das rückständige Oel unter dem Wasser zum Krystallisiren erkalten, wäscht die Krystallmasse des rohen Bromoxaforms mit Wasser, und löst sie in kochendem Weingeist, aus dem beim Erkalten das reine Bromoxaform anschieſst.

Krystallisirt aus der heiſs gesättigten weingeistigen Lösung beim Erkalten in seidenglänzenden langen Nadeln, aus der verdünnten beim

freiwilligen Verdunsten in wasserhellen Tafeln. Schmilzt bei 74 bis 75°, verdampft beim Erhitzen gröfstentheils unzersetzt, nur unter Entwicklung einiger Bromdämpfe, und sublimirt sich in sehr glänzenden Nadeln.

			CAHOURS
6 C	36	7,68	7,78
5 Br	400	85,29	85,75
H	1	0,21	0,32
4 O	32	6,82	6,15
$C^6Br^5HO^4$	469	100,00	100,00

Lässt sich betrachten als Aceton, $C^6H^6O^2 + 2O$, worin 5 H durch 5 Br vertreten sind, CAHOURS; [oder als eine Verbindung von C^2Br^3H (Bromoform) mit $C^4Br^2O^4 = C^4Br^2O^2,O^2$, d. h. mit einem Aldid des Kerns $C^4Br^2O^2$].

Das Bromoxaform wird beim Erhitzen mit Vitriolöl bis zum Kochen unter Verflüchtigung von Brom und einem öligen Product zersetzt. — Von mäfsig starker Salpetersäure wird es selbst beim Kochen nicht zerstört, sondern blofs gelöst. — Seine Lösung in Kalilauge zersetzt sich beim Kochen in verdampfendes Bromoform und zurückbleibendes oxalsaures Kali und Bromkalium. $C^6Br^5HO^4 + 4KO = C^2HBr^3 + C^4K^2O^8 + 2KBr$.

Es löst sich nicht in, selbst kochendem, *Wasser;* nur wenig in schwach erwärmtem Vitriolöl; nicht in kalter, aber in heifser mäfsig starker Salpetersäure (wobei der ungelöst bleibende Theil wie ein Oel darunter schwimmt), und krystallisirt daraus beim Erkalten in Nadeln.

Es löst sich in *Holzgeist, Aether* und leicht in *Weingeist,* besonders in heifsem. CAHOURS.

e. Chlorkerne.

α. Chlorkern C^4ClH^3.

Sogenanntes Chloracetyl. C^4ClH^3.

REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 58, 308; auch *Ann. Pharm.* 14, 28.

Chloraldehyden, Chlorure d'Acetyle, Chlorure d'Aldehydène, Chloréthase LAURENT, [*Vinak*]. — Zuerst von LIEBIG bemerkt, von REGNAULT 1835 untersucht.

Man mischt in einem Gasentwicklungsapparate Chlorvine mit weingeistigem Kali, und erwärmt nach 4 Tagen, nachdem sich das Chlorkalium ausgeschieden hat, im Wasserbade bei steigender Wärme. Von 20 bis 25° an beginnt unter Kochen eine reichliche Entwicklung des Chloracetylgases, welches man zur Reinigung zuerst in eine mit Eis umgebene Kugel leitet, dann durch 2 LIEBIG'sche Kugelapparate, deren erster mit Vitriolöl, und deren zweiter mit Kali gefüllt ist (zur Zurückhaltung von Weingeist und Salzsäure), dann durch eine Chlorcalciumröhre, dann durch eine kleine auf — 13° erkältete Kugel, worin sich Spuren von Chlorvine absetzen, und endlich in eine auf — 22° erkältete kleine Vorlage, worin sich das Chloracetyl zu einer Flüssigkeit verdichtet, jedoch mit ein wenig Chlorvine verunreinigt. REGNAULT. $C^4H^4Cl^2 + KO = C^4H^3Cl + KCl + HO$.

Dünne Flüssigkeit, deren Siedpunct bei — 18 bis — 15° liegt. LIEBIG. In Gasgestalt von ätherartigem Geruche. REGNAULT.

			REGNAULT		Maafs	Dichte
4 C	24	38,46	38,90	C-Dampf	4	1,6640
3 H	3	4,81	4,77	H-Gas	3	0,2079
Cl	35,4	56,73	56,33	Chlor-Gas	1	2,4543
C^4ClH^3	62,4	100,00	100,00	Vinak-Dampf	2	4,3262
					1	2,1631

Das Gas verbrennt mit leuchtender gelber, grüngesäumter Flamme. Mit Sauerstoffgas über Quecksilber gemengt und entzündet, verpufft 1 Maafs des Gases unter Absorption von $2^1/_2$ M. Sauerstoffgas und Bildung von 2 M. kohlensaurem Gas, so wie von Wasser, Salzsäure und Kalomel. 2 Maafs Gas halten 4 M. C-Dampf, 3 H-Gas und 1 Chlor-Gas; 4 C-Dampf bilden mit 4 O-Gas 4 kohlensaures Gas; 2 H-Gas bilden mit 1 O-Gas Wasser; und 1 H-Gas bildet mit 1 Cl-Gas Salzsäure. Elektrische Funken, längere Zeit durch das Gas geschlagen, bewirken keine Zersetzung. — Kalium wirkt in der Kälte nicht auf das Gas, wird aber darin bei schwachem Erhitzen glühend, und scheidet Kohle nebst etwas Naphthalin ab. REGNAULT.

Im tropfbaren Zustande wird es wenig von Wasser, aber nach allen Verhältnissen von Weingeist und Aether gelöst. LIEBIG.

Mit Chlor geht es in die Verbindung $C^4H^3Cl^3$ über. REGNAULT.

Chlorvinäther.

$$C^4H^4ClO = C^4ClH^3,HO = C^4OClH^2,H^2\,?$$

FEL. D'ARCET (1837). *Ann. Chim. Phys.* 66, 108; auch *Ann. Pharm.* 28, 82; auch *J. pr. Chem.* 13, 439.

Chloréthéral D'ARCET, *Éther sulfurique hémichloruré* MALAGUTI, *Oxychlorure d'Ethène* LAURENT.

Bereitet man aus Chlorgas und aus ungereinigtem Vinegas das Chlorvine (IV, 694) und sucht es durch Destillation auf dem Wasserbade zu reinigen, so geht zuerst bei 85° das reine Chlorvine über, und es bleibt ein Rückstand, der erst bei 140° zu kochen anfängt, wobei der Siedpunct allmälig auf 180° steigt. Das so erhaltene Destillat stellt nach völliger Reinigung [auf welche Weise?] ein wasserhelles sehr dünnes Oel dar, von 4,93 Dampfdichte, und von süfslich ätherischem Geruche. D'ARCET.

			D'ARCET		Maafs	Dichte
4 C	24	33,61	34,45	C-Dampf	4	1,6640
4 H	4	5,60	5,41	H-Gas	4	0,2772
Cl	35,4	49,58	49,34	Cl-Gas	1	2,4543
O	8	11,21	10,80	O-Gas	½	0,5546
C^4H^4ClO	71,4	100,00	100,00	Aether-Dampf	1	4,9501

Also 1-atomiges Gas, wie der Vinätherdampf.

Der Chlorvinäther brennt mit grüner Flamme. Chlor und Ammoniak wirken nicht darauf ein. D'ARCET.

Ohne Zweifel entstand diese Verbindung ganz unabhängig vom Chlorvine durch die Wirkung des Chlors auf den im Vinegas noch enthaltenen Vinätherdampf. REGNAULT. Wahrscheinlich bildet sie sich auch im Anfange der Einwirkung des Chlors auf reinen Aether. MALAGUTI.

Chloressigsäure. C^4ClH^3,O^4.

FEL. LEBLANC (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 212.

Acide acétique monochloruré, Acide chloréthasique LAURENT. — Zu unterscheiden von der Chloressigsäure von DUMAS = Trichloressigsäure.

Man leitet so lange trocknes Chlorgas im Schatten durch Eisessig, als sich noch eine Wirkung zeigt, die selbst bei 100° nur sehr langsam vor sich geht, und leitet dann bei 100° trockne Kohlensäure hindurch, um das freie Chlor auszutreiben.

Farblose Flüssigkeit vom Geruch des Eisessigs, aber etwas weniger flüssig.

Die Säure zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen, und gibt mit Kali ein zerfliefsliches Salz.

Sie fällt nicht die Silberlösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser bei gelinder Wärme mit noch feuchtem Silberoxyd gesättigt und filtrirt, gibt sie beim Verdunsten im Vacuum zuerst einige Krystalle von gewöhnlichem essigsauren Silberoxyd, welche beseitigt werden, und hierauf etwas leichter lösliche kleine weifse glänzende Schuppen des chloressigsauren Silberoxyds, die im Lichte sehr veränderlich sind, und beim Verbrennen Chlorsilber lassen. LEBLANC.

			LEBLANC
4 C	24	11,92	11,54
2 H	2	0,99	1,02
Ag	108	53,62	52,70
Cl	35,4	17,58	
4 O	32	15,89	
$C^4ClH^2AgO^4$	201,4	100,00	

Trichlorvinafer.

$$C^4H^3Cl^3 = C^4ClH^3,Cl^2 = C^4Cl^3H,H^2 ?$$

REGNAULT (1839). *Ann. Chim. Phys.* 71, 355; auch *Ann. Pharm.* 33, 317; auch *J. pr. Chem.* 19, 201.

Acetylchlorid, doppeltchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther, Éther hydrochlorique bichloruré.

Bichlorvinafer, $C^4H^4Cl^2$ (IV, 693), absorbirt im Tageslichte reichlich Chlorgas unter gelber Färbung, aber ohne Zersetzung; aber jetzt dem Sonnenlichte dargeboten, entfärbt er sich in wenigen Minuten unter einer oft bis zum Herausschleudern sich steigernden Erhitzung und Salzsäuregas-Entwicklung. REGNAULT. $C^4H^4Cl^2 + 2Cl = C^4H^3Cl^3 + HCl$.

Man bringt 700 Gramm Bichlorvinafer, mit einer dünnen Schicht Wasser bedeckt, in eine 2mündige Flasche; deren eine Oeffnung durch ein Schenkelrohr mit einer erkälteten Vorlage verbunden ist, während die andere benutzt wird, um Chlorgas bis auf den Boden der Flasche zu leiten. Nachdem die Flüssigkeit an einem wenig hellen Orte mit Chlorgas gesättigt wurde, bringt man sie zur Einleitung der Reaction an einen hellen, oder in die Sonne. Hat das Chlor so 2 Tage lang eingewirkt, wobei wegen der Wärmeentwicklung ein wenig Flüssigkeit überdestillirt ist (welche reich an Chlor ist,

und zur Darstellung von Anderthalbchlorkohlenstoff dienen kann), so destillirt man die Flüssigkeit in der Flasche bei gewechselter Vorlage; denn die zuerst übergegangene Hälfte hält noch viel Bichlorvinafer, und muss daher nochmals einige Zeit mit Chlor behandelt werden, worauf man sie der zuletzt übergegangenen Hälfte zufügt, und in einer mit Thermometer versehenen Retorte destillirt, unter Beseitigung des zuerst und des zuletzt übergehenden Viertels, welche zur Bereitung von Quadri- und Quinti-Chlorvinafer angewendet werden können. Die in der Mitte des Processes bei stetigem Siedpuncte übergegangene Hälfte des Destillats dagegen ist reiner Trichlorvinafer.

Farblose Flüssigkeit von 1,372 spec. Gew. bei 16°; siedet bei 75°; Dampfdichte = 4,530; riecht wie Bichlorvinafer.

			REGNAULT		Maafs	Dichte
4 C	24	18,02	18,25	C-Dampf	4	1,6640
3 H	3	2,25	2,32	H-Gas	3	0,2079
3 Cl	106,2	79,73	79,63	Cl-Gas	3	7,3629
$C^4H^3Cl^3$	133,2	100,00	100,20	Afer-Dampf	2	9,2348
					1	4,6174

Der Afer wird selbst durch kochendes weingeistiges Kali kaum verändert, so dass sich erst nach mehreren Destillationen etwas Chlorkalium ausscheidet, während unveränderter Trichlorvinafer übergeht. Dampft man hierauf den Destillationsrückstand ab, zieht mit Weingeist aus, filtrirt vom Chlorkalium ab, und dampft das Filtrat zur Trockne ab, so entwickelt der Rückstand mit Schwefelsäure einen deutlichen Geruch nach Essigsäure. [Das essigsaure Kali entstand vielleicht nach folgender Gleichung: $C^4H^3Cl^3 + 4KO = C^4H^3KO^4 + 3KCl$.] — Durch mehr Chlor wird der Afer in der Sonne in $C^4H^2Cl^4$, dann in C^4HCl^5 und endlich in C^4Cl^6 übergeführt. REGNAULT.

Sogenanntes Hyperchloracetyl.

$$C^4H^3Cl^3 = C^4ClH^3,Cl^2 = C^4Cl^2H^2,HCl\ ?$$

REGNAULT (1838). *Ann. Chim. Phys.* 69, 151; auch *J. pr. Chem.* 18, 80.

Perchlorure d'Acetyle, Chlorure de Chloréthase LAURENT, [*Kevinak*].

Trocknes Chlorgas wirkt auf Chloracetylgas, C^4ClH^3, im Tageslichte nicht ein, und gibt in der Sonne Producte von, je nach dem Verhältnisse der 2 Gase, wechselnder Natur. Aber Fünffachchlorantimon tritt mit Leichtigkeit Chlor an das C^4HCl^3 ab,

Darstellung. 1. Man entwickelt Chloracetylgas durch von 20° an allmälig steigendes Erhitzen von Chlorvine mit weingeistigem Kali, leitet es durch einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat zur Entziehung von Weingeistdampf, dann durch ein Chlorcalciumrohr, dann durch einen viel Fünffachchlorantimon haltenden Kugelapparat, den man im Anfange abkühlt, aber später sich erwärmen lässt, damit die Masse nicht gesteht. Die nach der Sättigung auf das doppelte Volum angewachsene braune Masse liefert bei der Destillation eine ätherische Flüssigkeit, welche man durch Schütteln mit Salzsäure haltendem Wasser vom Antimon befreit, und 2mal über gebrannten Kalk rectificirt. Was zwischen 95 und 115° übergeht, hält Chlor-

vine beigemischt; aber der Siedpunct steigt schnell auf 115° und ist jetzt stetig, und bei dieser Temperatur geht die reine Verbindung über. — 2. Man leitet an einem dunkeln Orte durch Chlorvine, welches mit einer Wasserschicht bedeckt ist, Chlorgas bis zur Sättigung, bringt die gelbe Flüssigkeit in die Helle, wo sie unter Entfärbung warm wird und Salzsäure entwickelt, welche in die Wasserschicht tritt, fährt 2 Tage lang fort, im Hellen Chlorgas durchzuleiten, decanthirt dann die wässrige Schicht, destillirt das Oel unter Beseitigung des anfangs unter 115° und des zuletzt über 115° Uebergehenden. Das in der Mitte der Arbeit bei 115° erhaltene, und 3/4 des Ganzen betragende Destillat ist das reine Product.

Oel von 1,422 spec. Gew. bei 17°; Siedpunct 115°; Dampfdichte 4,613 bis 4,707°.

			Regnault		Maafs	Dichte
4 C	24	18,02	18,17	C-Dampf	4	1,6640
3 H	3	2,25	2,31	H-Gas	3	0,2079
3 Cl	106,2	79,73	79,28	Cl-Gas	3	7,3629
$C^4H^3Cl^3$	133,2	100,00	99,76	Oel-Dampf	2	9,2348
					1	4,6174

Mit weingeistigem Kali gemischt, bewirkt es sogleich unter Wärmeentwicklung die Fällung von Chlorkalium und liefert dann bei der Destillation die Flüssigkeit $C^4H^2Cl^2$ ohne alle Gasentwicklung. In einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Tageslichte ausgesetzt, verwandelt es sich in 24 Stunden in Anderthalbchlorkohlenstoff und Salzsäure. $C^4H^3Cl^3 + 6Cl = C^4Cl^6 + 3HCl$. Leitet man durch das Oel $C^4H^3Cl^3$ einen Tag lang Chlorgas, so verwandelt es sich einem grossen Theil nach in die Flüssigkeit $C^4H^2Cl^4$. Regnault.

Ist isomer mit dem Trichlorvinafer; dieser ist vielleicht, wie Malaguti und Laurent vermuthen, $= C^4Cl^3H,H^2$, während das aus dem Chlorvine erhaltene Oel etwa $C^4H^2Cl^2,HCl$ ist, wie dieses Regnault annimmt; oder auch C^4ClH^3,Cl^2.

β. Chlorkern $C^4Cl^2H^2$.

Sogenanntes Chlorformyl. $C^4Cl^2H^2$.

Regnault (1838). *Ann. Chim. Phys.* 69, 155; auch *J. pr. Chem.* 18, 80.

Chlorure de Formyle, *Chloréthèse* Laurent, [*Vinek*]. — Weil die Radicaltheorie das hypothetische Radical Formyl, C^2H, annimmt, so betrachtet sie diese Verbindung als $2(C^2HCl)$, und spielt sie damit ohne allen Grund aus der Vinereihe in die Formereihe hinüber.

Man mischt $C^4H^3Cl^3$ (IV, 888) mit weingeistigem Kali, destillirt bei mit Eis umgebener Vorlage, wäscht das Destillat mit wenig kaltem Wasser, um den Weingeist zu entziehen, und rectificirt es über Chlorcalcium.

Farblose Flüssigkeit von 1,250 spec. Gew. bei 15°; siedet zwischen 35 und 40°; Dampfdichte = 3,321; riecht knoblauchartig, dem Chloracetyl, C^4H^3Cl, ähnlich.

			REGNAULT		Maafs	Dichte
4 C	24	24,79	24,86	C-Dampf	4	1,6640
2 H	2	2,07	2,28	H-Gas	2	0,1386
2 Cl	70,8	73,14	72,92	Cl-Gas	2	4,9086
$C^4Cl^2H^2$	96,8	100,00	100,06	Dampf	2	6,7112
					1	3,3556

Die Flüssigkeit trübt sich beim Aufbewahren, selbst nach dem Einschmelzen in ein Glasrohr, und setzt eine weifse nicht krystallische Materie ab, welche 25,06 Proc. C und 2,32 H hält, also eine isomere Modification ist. — Im Lichte in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche gegossen, entflammt sie sich unter Absatz von Rufs. Aber im Schatten in das Chlor gegossen und 12 Stunden ins Tageslicht gebracht, gibt sie Krystalle von Anderthalbchlorkohlenstoff, C^4Cl^6, in welche sie sich dann im Sonnenlichte vollständig verwandelt. REGNAULT. $C^4Cl^2H^2 + 6Cl = C^4Cl^6 + 2HCl$.

Bichlorvinäther.

$$C^4H^3Cl^2O = C^4Cl^2H^2,HO = C^4OCl^2H,H^2 ?$$

MALAGUTI (1839). *Ann. Chim. Phys.* 70, 338; auch *Ann. Pharm.* 32, 15; auch *J. pr. Chem.* 18, 27.

Chloräther, Éther sulfurique chloruré. — Schon früher von BERTHOLLET und LIEBIG bemerkt; vgl. (IV, 537 bis 538), wo sich zugleich die Bildung angegeben findet.

Darstellung. Man leitet im Tageslichte, durch Wasser gewaschenes, dann über Chlorcalcium getrocknetes, Chlorgas in sehr reinen Vinäther, den man im Anfange etwas unter 0° erhält. Sobald die Absorption abnimmt, entwickelt sich so reichlich salzsaures Gas mit Chlorvinaferdampf, dass die Flüssigkeit übersteigen würde, wenn sie nicht erkältet wäre. Später wird die Flüssigkeit unter fortwährendem Durchleiten von Chlor allmälig erwärmt, zuletzt bis zu 90°. So erhält man endlich nach 40stündigem Durchleiten von Chlor eine gelbe schwere rauchende Flüssigkeit, deren Siedpunct über 100° liegt. Man befreit sie durch Destillation bei 100° von den flüchtigeren Beimischungen, erhitzt sie hierauf behutsam noch etwas über 100°, nimmt sie aber sogleich vom Feuer, sobald sie sich, etwa zwischen 135 und 142°, unter Salzsäureentwicklung dunkler färben will. Die so zurückbleibende saure, schwach rauchende und erstickend riechende Flüssigkeit wird so lange mit erneuertem Wasser gewaschen, bis sie eine gleichbleibende Zusammensetzung zeigt (wobei sie abnimmt, neutral, dicklicher, specifisch schwerer und angenehmer riechend wird), dann im Vacuum über Vitriolöl und Kalk getrocknet, und in Flaschen vor feuchter Luft bewahrt. Ein wenig Chloral bleibt beigemischt.

Wasserhelles Oel von 1,5008 spec. Gew. Riecht und schmeckt nach Fenchel. Neutral.

			MALAGUTI
4 C	24	22,68	22,49
3 H	3	2,84	2,84
2 Cl	70,8	66,92	67,50
O	8	7,56	7,17
$C^4H^3Cl^2O$	105,8	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Der Bichlorvinäther zersetzt sich noch unter seinem Siedpuncte unter Bräunung und Entwicklung von salzsaurem Gas. — 2. Er wird durch Vitriolöl unter Salzsäureentwicklung in eine schwarze pechartige Masse verwandelt. — 3. Hindurchgeleitetes Hydrothiongas wirkt unter denselben Umständen bald zersetzend, bald nicht; wenn es einwirkt, so zeigt sich geringe Temperaturerhöhung und Salzsäureentwicklung, und es geht ein nicht in Wasser lösliches schweres Oel (Gemisch von Sulfovinäther, $C^4H^3S^2O$, und Sulfochlorvinäther, C^4H^3ClSO, bei mehrtägigem Stehen krystallisirend) und eine in Wasser lösliche, sehr übelriechende Flüssigkeit über. Das Destillat beträgt wenig, und wird durch Erwärmen des Rückstands zwar vermehrt, doch nicht beträchtlich, weil der Rückstand bald schwarz und zähe wird. $C^4H^3Cl^2O + HS = C^4H^3ClSO + HCl$, und $C^4H^3Cl^2O + 2HS = C^4H^3S^2O + 2HCl$. — 4. Unter Wasser verschwindet der Bichlorvinäther allmälig, indem sich seine Zersetzungsproducte lösen. [Wohl als Salz- und Essigsäure: $C^4H^3Cl^2O + 3HO = C^4H^4O^4 + 2HCl$.] — 5. Mit einem Strome von Ammoniakgas behandelt, erhitzt sich der Bichlorvinäther bis zum Kochen, verdickt und schwärzt sich, und entwickelt weifse Nebel nebst einem widrigen brenzlichen Geruche. Ist der Bichlorvinäther in ganz absolutem Weingeist gelöst, so bewirkt ganz trocknes Ammoniakgas blofs eine geringe Färbung ohne weitere Wirkung; war jedoch das Wasser nicht völlig ausgeschlossen, so scheidet sich Salmiak aus, und die Flüssigkeit hält essigsaures Ammoniak. $C^4H^3Cl^2O + 3NH^3 + 3HO = NH^3,C^4H^4O^4 + 2NH^4Cl$. — 6. Wässriges Kali wirkt nicht sogleich ein, aber weingeistiges zersetzt den Bichlorvinäther schnell in niederfallendes Chlorkalium und gelöst bleibendes essigsaures Kali. $C^4H^3Cl^2O + 3KO = C^4H^3KO^4 + 2KCl$. — Wegen des noch beigemischten Chlorals entsteht auch etwas Chloroform, welches als Oel niederfällt, wenn man zum kalten Gemisch des Bichlorvinäthers mit weingeistigem Kali Wasser fügt; dasselbe verschwindet beim Kochen, sowohl vor, als nach dem Wasserzusatz, durch Bildung von Ameisensäure. — 7. Kalium wirkt auf den in einer Glocke über Quecksilber befindlichen Bichlorvinäther in der Kälte nicht ein; aber beim Erwärmen überzieht es sich mit Chlorkalium, und entwickelt ein mit grüner Flamme brennendes Gas, welches (aufser Sauerstoff) C, H und Cl im Verhältnisse von 44 : 5 : 65 hält, also vielleicht C^4H^3ClO = *Éther souschloruré* ist, d. h. Bichlorvinäther — 1 Cl [?]. Malaguti. — 8. Chlorgas, im Schatten längere Zeit selbst bei 90 bis 95° durch den Bichlorvinäther geleitet, verändert ihn nicht. Malaguti. Im Sonnenlichte wirkt das Chlor allerdings zersetzend, und verwandelt ihn in Perchlorvinäther. Regnault. $C^4H^3Cl^2O + 6Cl = C^4Cl^5O + 3HCl$.

Quadrichlorvinafer.

$$C^4H^2Cl^4 = C^4Cl^2H^2,Cl^2 = C^4Cl^4,H^2\,?$$

Regnault (1839). *Ann. Chim. Phys.* 71, 355; auch *Ann. Pharm.* 33, 320; auch *J. pr. Chem.* 19, 202.

Dreifachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther, Éther hydrochlorique trichloruré.

Bildet sich bei weiterer Einwirkung des Chlors auf Bi- oder Tri-Chlorvinafer im Lichte. [Seine Scheidung von diesen beruht wohl auf seinem höheren Siedpuncte.]

Flüssigkeit, von 1,530 spec. Gew. bei 17°; siedet bei 102°; Dampfdichte = 5,799. Gleicht übrigens dem Bi- und Tri-Chlorvinafer. — Er liefert, mit weingeistigem Kali erhitzt, ein wenig Chlorkalium. — Er wird beim weiteren Einwirken von Chlor in der Sonne zu C^4HCl^5, dann zu C^4Cl^6. REGNAULT.

			REGNAULT		Maafs	Dichte
4 C	24	14,32	14,24	C-Dampf	4	1,6640
2 H	2	1,19	1,24	H-Gas	2	0,1386
4 Cl	141,6	84,49		Cl-Gas	4	9,8172
$C^4H^2Cl^4$	167,6	100,00		Afer-Dampf	2	11,6198
					1	5,8099

Sogenanntes Ueberchlorformyl.

$$C^4H^2Cl^4 = C^4Cl^2H^2,Cl^2 = C^4Cl^3H,HCl\ ?$$

LAURENT (1836). *Ann. Chim. Phys.* 63, 377; auch *Ann. Pharm.* 22, 292; auch *J. pr. Chem.* 11, 232.

REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 69, 162; auch *J. pr. Chem.* 18, 80.

Perchlorure de Formyle, Chlorure de Chloréthèse LAURENT, [*Kevinek*].

1. Man leitet durch Chlorvine, welches sich im LIEBIG'schen Kugelapparat befindet, langsam gewaschenes und getrocknetes Chlorgas, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbt, und fortwährond salzsaures Gas entwickelt. Den folgenden Tag leitet man seltner Chlorgas hindurch, unter einigem Erwärmen; wenn sich am dritten Tage Krystallblättchen, wohl von C^4Cl^6, abzuscheiden anfangen, so destillirt man die Flüssigkeit einigemal zur Entfernung von freiem Chlor und Salzsäure, und unter Beseitigung des ersten und letzten Destillats, welches etwas krystallische Materie hält. LAURENT. — 2. Man leitet durch die Flüssigkeit $C^4H^3Cl^3$ einen Tag lang Chlorgas, destillirt die Hälfte über, wobei der Siedpunct von 112° bis auf 135° steigt, lässt auf diese flüchtigere Hälfte wiederum Chlor wirken, vereinigt sie dann mit der zurückgebliebenen fixeren Hälfte, und destillirt, wobei der Siedpunct von 120° schnell auf 135° steigt, dann stetig wird und sich erst am Ende auf 140° erhebt. Die bei 135° übergehende Verbindung ist rein und wird besonders aufgefangen. REGNAULT. $C^4H^3Cl^3 + 2Cl = C^4H^2Cl^4 + HCl$.

Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch. LAURENT. Von 1,576 spec. Gew. bei 19°, 135° Siedpunct, 5,767 Dampfdichte und vom Geruch des Chlorvine. REGNAULT.

			LAURENT	REGNAULT		Maafs	Dichte
4 C	24	14,32	14,3	14,43	C-Dampf	4	1,6640
2 H	2	1,19	1,3	1,23	H-Gas	2	0,1386
4 Cl	141,6	84,49	84,4	84,32	Cl-Gas	4	9,8172
$C^4H^2Cl^4$	167,6	100,00	100,0	99,98	Oel-Dampf	2	11,6198
						1	5,8099

Die Verbindung brennt mit grüner, rufsender Flamme. LAURENT. Sie entwickelt bei gelindem Erwärmen mit Stücken von Kalihydrat unter heftiger Einwirkung und Wärmeentwicklung und Bildung von

Chlorkalium ein eigenthümliches, stark riechendes Oel, wohl C^4HCl^3. Dasselbe erhält man, wenn man die Verbindung mit weingeistigem Kali kocht, dann durch Wasser fällt. LAURENT. Weingeistiges Kali zersetzt die Verbindung unter Wärmeentwicklung und Fällung von viel Chlorkalium, und liefert beim Erhitzen ein weingeistiges Destillat, aus welchem Wasser ein Oel, ohne Zweifel C^4HCl^3, niederschlägt, welches aber schon beim Aufbewahren allmälig, und beim Destilliren sogleich salzsaures Gas entwickelt, und daher nicht genau analysirt werden kann. REGNAULT. — Bei längerem Durchleiten von Chlorgas geht die Verbindung in C^4Cl^6 über, besonders schnell in der Sonne. REGNAULT.

γ. Chlorkern C^4Cl^3H.

Chloral. C^4Cl^3H,O^2.

LIEBIG. *Ann. Pharm.* 1, 189; auch *Pogg.* 24, 252.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 56, 123; Ausz. *Pogg.* 31, 657.
STÄDELER. *Ann. Pharm.* 61, 101.

Chlorure de Chloréthise [*Nevinik*]. — Von LIEBIG 1832 entdeckt, von DUMAS seiner Zusammensetzung nach genauer erforscht.

Bildung. 1. Beim Einwirken des trocknen Chlors auf absoluten Weingeist (IV, 559 bis 562). Die Annahme von DUMAS (IV, 561 bis 562), dass das Chlor zuerst Essigvinester bilde, welcher dann durch mehr Chlor in Chloral verwandelt werde, ist nicht gegründet; denn Essigvinester gibt mit Chlor kein Chloral; auch erzeugt völlig trocknes Chlor mit absolutem Weingeist keine Essigsäure. Das Chlor verwandelt vielmehr den Weingeist durch Entziehung von 2 H in Aldehyd, und in diesem werden bei Abwesenheit von Wasser 3 H durch 3 Cl substituirt. Aber bei Gegenwart von Wasser nimmt das Chlor H des Wassers auf, und trägt dessen O auf das Aldehyd über, wodurch Essigsäure gebildet wird, die dann mit unzersetztem Weingeist Essigvinester erzeugt. LIEBIG (*Pogg.* 40, 299). — 2. Beim Einwirken des Chlors auf Stärkmehl, Krümelzucker oder gemeinen Zucker. STÄDELER.

Darstellung. 1. Man leitet so lange trocknes Chlorgas durch absoluten Weingeist, den man anfangs kühl erhält und später immer stärker erwärmt, bis sich keine Salzsäure mehr erzeugt, entzieht dem hierdurch erzeugten Chloralhydrat durch Schütteln mit Vitriolöl (oder durch Destillation über Vitriolöl, DUMAS) das Wasser nebst wenig Weingeist, und rectificirt es nach dem Decanthiren über Kalk. LIEBIG. — Das Chlorgas wird fortwährend aus einer grofsen Retorte oder einem Kolben entwickelt, durch ein Chlorcalciumrohr geleitet, um es zu trocknen, hierauf in eine Schenkelröhre, deren Schenkel kurz und zwar mit einander parallel, aber gegen den mittleren Theil etwas schief gerichtet sind, und deren nach unten gekehrter mittlerer Theil, der den Weingeist hält, weit und lang und etwas schief gestellt ist, so dass das in den tiefsten Theil desselben gelangende Chlorgas genöthigt ist, in Blasen die schiefe Weingeistsäule zu durchströmen; von da aus gelangt das nicht absorbirte Chlorgas nebst salzsaurem Gas und Chlorvinaferdampf in 2 Woulfe'sche Flaschen, und von da in die freie Luft, auf eine Weise, dass der Arbeiter nicht dadurch belästigt wird. Anfangs wird der Weingeist durch Aufgiefsen von kaltem Wasser abgekühlt, um Entzündung und Absatz von Rufs zu verhüten, später, wenn die Absorption des Chlors nachlässt und sich die Flüssigkeit

gelb färbt, immer stärker erhitzt, zuletzt beinahe bis zum Sieden. Für 8 Unzen Weingeist ist 13tägiges Durchleiten von Chlorgas nöthig, wobei gegen 20 Pfund Chlormischung verbraucht werden. Der Weingeist wird hierbei immer dicklicher, erhält einen höheren Siedpunct, und verwandelt sich endlich in einen schweren Syrup, welcher bei mehrtägigem Hinstellen gänzlich zu einer weifsen, weichen Krystallmasse erstarrt, aus Chloralhydrat nebst wenig Salzsäure und unzersetzt gebliebenem Weingeist bestehend. *Rohes Chloralhydrat.* Wenn eine Probe der Flüssigkeit, mit der 4fachen Menge Vitriolöl in einer Proberöhre zusammengeschüttelt und hingestellt, nicht in einigen Stunden eine feste Schicht (von unlöslichem Chloral) über dem Vitriolöl bildet, so ist noch längere Zeit Chlor hindurchzuleiten. Man erwärmt die erstarrte Krystallmasse bis zum Schmelzen, schüttelt sie mit dem 4- bis 6-fachen Volum Vitriolöl heftig zusammen, wobei sich weder Erhitzung, noch Schwärzung zeigt, wartet, bis sich das entwässerte Chloral über das Vitriolöl erhoben hat, was durch gelinde Wärme beschleunigt wird, und decanthirt sogleich mittelst des Stechhebers die wasserhelle Chloralschicht. Besonders, wenn das Vitriolöl etwas mehr als 1 At. Wasser hält, muss man schnell decanthiren, bevor das Chloral durch dasselbe in unlösliches Chloral verwandelt wird. Endlich wird das Chloral, zur Entfernung der Salzsäure, über gelöschten und wieder geglühten Kalk abdestillirt, mit der Vorsicht, dass aller Kalk unter der Flüssigkeit bleibt, weil er sonst den Dampf unter Erglühen zersetzt. So erhält man es ziemlich rein, doch hält es noch Spuren von Wasser und Weingeist, die sich durch fortgesetzte Behandlung mit Vitriolöl entfernen lassen, worauf man es jedesmal wieder über Kalk zu rectificiren hat. Alle Operationen sind in gut verschlossenen Gefäfsen vorzunehmen. Liebig. — Man bringt in einen Kolben von 15 bis 20 Liter Inhalt sogleich die für den ganzen Process nöthige Menge von Kochsalz und Braunstein, und giefst die Schwefelsäure durch eine S-Röhre nur allmälig hinzu. Man lässt das Chlorgas mittelst Schenkelröhren zuerst in eine leere Woulfe'sche Flasche treten, worin sie das meiste Wasser absetzt, hierauf in eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Flasche, hierauf wieder in eine leere, damit bei etwaigem Zurücksteigen der Flüssigkeit nichts verdorben werde, und endlich bis auf den Boden des den Weingeist haltenden Kolbens, von welchem aus das saure Gasgemenge durch ein langes Rohr in den Schornstein geleitet wird. Wenn sich der Weingeist gelb färbt, erwärmt man ihn gelinde, und steigt von jetzt an mit der Erwärmung, bei rasch durchströmendem Chlorgas, bis dieses auf die fast kochende Flüssigkeit nicht mehr einwirkt. Bei diesem Verfahren reichen für 200 Gramm Weingeist 12 Stunden Arbeit hin, und für 600 Gramm höchstens 3 Tage. 250 Gramm Weingeist brauchen wenigstens 1200 Liter Chlorgas und entwickeln gegen 1500 Liter salzsaures Gas. — Das so erhaltene rohe Chloralhydrat mengt man mit dem doppelten Volum Vitriolöl und destillirt sogleich, was schon bei mäfsiger Wärme leicht von statten geht, da sich das Chloral über das Vitriolöl erhebt; doch ist die Destillation zu unterbrechen, bevor alles Chloral übergegangen ist. Indem man das Destillat mit eingesenktem Thermometer so lange kocht, bis sein Siedpunct auf 94 bis 95° gestiegen ist, befreit man es von Salzsäure, Aether und vielleicht auch Weingeist. Der Rückstand wird dann nochmals wie oben über Vitriolöl destillirt, und das Destillat wieder gekocht. Endlich wird es mit nicht zu viel gelöschtem, dann gebranntem Kalk in einem Bade von gesättigter Kochsalzlösung rectificirt, mit der Vorsicht, dass der Kalk von der Flüssigkeit bedeckt bleibt, um die Entzündung zu verhüten; hierbei bleibt aufser der Salzsäure auch Chloralhydrat zurück, da es weniger flüchtig ist, und das Destillat ist reines Chloral. Dumas.

Man kann auch Chloralhydrat erhalten durch Destillation von absolutem Weingeist, der mit salzsaurem Gas gesättigt wurde, mit überschüssigem Braunstein und concentrirter Salzsäure, oder auch von 3 Th. absolutem Weingeist mit 64 Th. Vitriolöl, 32 Kochsalz und 24 Braunstein, doch scheint dieses Verfahren keine Vorzüge zu haben. Gm.

2. Man destillirt Stärkmehl oder Zucker mit Salzsäure und Braunstein, und reinigt das hierbei übergegangene Chloral. Städeler.

Man fügt zu 7 Th. käuflicher Salzsäure, die möglichst frei von schwefliger Säure ist, 1 Th. Stärkmehl (Krümelzucker oder gemeinen Zucker), setzt ein gleiches Maafs Wasser hinzu, erwärmt gelinde, bis der (bei Anwendung von Stärkmehl) gebildete Kleister flüssig geworden ist, bringt die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit 3 Th. Braunstein und wenig Kochsalz (um die aus der schwefligen Säure der käuflichen Salzsäure entstehende Schwefelsäure zu binden) in einen geräumigen Destillirkolben, erhitzt diesen möglichst schnell bis zum Sieden, und entfernt hierauf sogleich alles Feuer. Die Masse bläht sich unter reichlicher Kohlensäureentwicklung stark auf, und siedet einige Zeit von selbst fort. Sobald das Sieden nachlässt, unterhält man es fortwährend durch frisches Feuer, und sammelt das Destillat, so lange sich dieses mit ziemlich starker Kalilauge trübt (durch Abscheidung von Chloroform aus dem Chloral); hierauf bringt man noch wiederholt Salzsäure in kleinen Antheilen in den Kolben, bis das Destillat nicht mehr nach Chloral riecht, und sich nicht mehr mit Kali trübt. Man befreit das wässrige Destillat sorgfältig von den, im Anfange der Destillation erzeugten farblosen Oeltropfen, welche schwerer als Wasser sind, und nach Chloroform riechen, sättigt es mit Kochsalz, um seinen Siedpunct zu erhöhen, und Wasser zurückzuhalten, destillirt, befreit das hierbei erhaltene Destillat von einem schwefelgelben, sehr scharf riechenden Oele, destillirt es noch einigemal mit Kochsalz, unter Entfernung der Oeltropfen, um möglichst concentrirtes wässriges Chloral, möglichst frei von dem gelben Oele, welches die Reinigung des Chlorals sehr erschwert und dadurch Verlust herbeiführt, zu erhalten. Dies Oel wird schneller entfernt, wenn man das Destillat vor jedesmaliger neuer Destillation mit Kreidepulver übersättigt, welches während des Kochens einen Theil des Oels, aber nicht das Chloral zersetzt. Immer aber bleibt die concentrirte Chlorallösung wegen eines Rückhalts an Oel gelblich, und trübt sich mit wenig Wasser, klärt sich aber bei Zusatz von mehr Wasser, oder beim Erwärmen. Man übersättigt sie mit trocknem Chlorcalcium, und destillirt sie im Oelbade bei 120°, wobei das Chloralhydrat als eine farblose Flüssigkeit übergeht, die bald erstarrt, und daher den Retorsenhals verstopfen kann, falls er nicht warm gehalten wird. Bei Fortsetzung der Destillation kommt gelbliches oder bräunliches Chloralhydrat, wegen des Gehalts an einem besondern Oele, welches gleichzeitig mit Wasser in Oeltropfen übergeht. Das erhaltene Chloralhydrat, mit dem 4fachen Maafse Vitriolöl gemengt und gelinde erwärmt, scheidet das Chloral als eine farblose Schicht nach oben aus, während das Vitriolöl das dem Chloral beigemischt gewesene Oel unter Wärme- und Salzsäure-Entwicklung zerstört und sich dadurch schwärzt. Die durch den Stechheber abgehobene Chloralschicht hält nur noch etwas Salzsäure beigemischt, daher sie einige Zeit für sich gekocht, dann über wenig Vitriolöl und endlich über Kalk rectificirt wird. STÄDELER.

Eigenschaften. Farbloses dünnes Oel, fettig anzufühlen; macht auf Papier Fettflecken, die bald verschwinden. LIEBIG. Spec. Gew. = 1,502 bei 18°; siedet bei 94,4° und lässt sich unzersetzt destilliren. LIEBIG. Dampfdichte = 5,13. DUMAS. Riecht eigenthümlich durchdringend, und reizt die Augen stark zum Thränen; schmeckt fettig und schwach schrumpfend. LIEBIG. Wirkt sehr scharf auf die Haut, besonders wenn sie von seinem kochenden Dampfe berührt wird. DUMAS. Reagirt, auch in Wasser gelöst, nicht sauer, und fällt nicht die Silberlösung. LIEBIG.

			DUMAS	LIEBIG		Maafs	Dichte
4 C	24	16,30	16,62	18,10	C-Dampf	4	1,6640
H	1	0,68	0,78		H-Gas	1	0,0693
3 Cl	106,2	72,15	71,60	70,24	Cl-Gas	3	7,3629
2 O	16	10,87	11,00	11,66	O-Gas	1	1,1093
$C^4HCl^3O^2$	147,2	100,00	100,00	100,00	Chloral-Dampf	2	10,2055
						1	5,1027

Aldehyd, in welchem 3 H durch 3 Cl vertreten sind.

Zersetzungen. 1. Das Chloral ist unter gewissen Umständen geneigt, in die isomere Modification des unlöslichen Chlorals überzugehen. Nicht ganz reines Chloral trübt sich in verschlossenen Gefäfsen in einigen Tagen, und setzt weifse Flocken des unlöslichen Chlorals ab. LIEBIG. Auch ganz reines Chloral zeigt in einer verschlossenen Flasche allmälig diese Umwandlung. REGNAULT. Versetzt man Chloral mit weniger Wasser, als zur Bildung des krystallischen Hydrats nöthig ist, so erstarrt nach einigen Tagen ein Theil zu einer weifsen Masse von unlöslichem Chloral. LIEBIG. Mischt man Chloral, welches nicht ganz frisch bereitet, sondern schon einige Tage alt ist, mit so viel Wasser, dass es zu Chloralhydrat erstarrt, und lässt dieses einige Zeit stehen, so lösen sich bei weiterem Wasserzusatz die Krystalle des Hydrats nicht mehr auf, sondern verwandeln sich in weifse unlösliche Flocken. LIEBIG. — Bei längerem Zusammenstellen von Chloral mit Vitriolöl, welches etwas mehr als 1 At. Wasser hält, wird das Chloral in den unlöslichen Zustand übergeführt. Eben so gesteht das Gemisch des rohen Chloralhydrats (IV, 894) mit Vitriolöl, wenn man es einige Stunden im Verschlossenen oder an der Luft hinstellt. LIEBIG. — Auch geht reines Chloral, mit dem 6fachen Maafse Vitriolöl hingestellt, über Nacht in eine weifse Masse von unlöslichem Chloral über. DUMAS.

Chlor ist selbst in der Siedhitze des Chlorals und im Sonnenlichte ohne alle zersetzende Wirkung. DUMAS.

2. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Chloral, bei zuletzt angebrachter Erhitzung, in Trichloressigsäure, $C^4Cl^3HO^4$; eben so ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salzsäure. KOLBE (*Ann. Pharm.* 54, 184). Nach DUMAS wirkt, selbst heifse, gewöhnliche Salpetersäure nicht auf das Chloral.

3. Ueber Vitriolöl lässt sich das Chloral gröfstentheils unzersetzt abdestilliren; nur zuletzt zeigt die Entwicklung von Salzsäure und die Schwärzung des Vitriolöls einige Zersetzung an. LIEBIG. — Das Chloralhydrat, nicht das trockne Chloral, mit Vitriolöl erhitzt, lässt einen Theil des Chlorals in entwässertem Zustande übergehen, und verwandelt den andern unter Entwicklung von Salzsäure, schwefliger Säure und wenig Kohlensäure in Chloralid (IV, 899). STÄDELER. Um daher in einer Flüssigkeit Chloral zu entdecken, concentrire man sie durch Destillationen über Chlorcalcium, erhitze sie mit dem 6fachen Maafse Vitriolöl einige Zeit auf 125°, verdünne nach dem Erkalten mit der 6fachen Wassermenge, wobei sich ein Gemenge von Chloralid und kohligen Theilen ausscheidet, und ziehe dieses nach dem Waschen und Auspressen zwischen Papier mit Aether aus, welcher beim Verdunsten Krystalle von Chloralid gibt, die sich durch Erwärmen mit Vitriolöl und Umkrystallisiren aus Aether noch weiter reinigen und als solche erkennen lassen. STÄDELER.

4. Wasserfreie Metalloxyde, wie Baryt, Strontian, Kalk, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd oder Braunstein, wirken nicht auf das Chloral, wenn man es darüber destillirt. Sind jedoch der Baryt, Strontian oder Kalk nicht ganz vom Chloral bedeckt, oder erhitzt man sie im Chloraldampf blofs auf 100°, so werden sie glühend und verwandeln sich unter Entwicklung von Kohlenoxydgas in, mit feiner Kohle gemengtes, Chlormetall. LIEBIG. Es entwickelt sich dabei ein gelbliches Oel, und dem Chlormetall ist eine braune Substanz beigemengt.

DUMAS. — 5. Wasserhaltende oder in Wasser gelöste Alkalien zersetzen das Chloral schon bei Mittelwärme mit Leichtigkeit und unter Wärmeentwicklung in Chloroform, welches als ein Oel niederfällt, ameisensaures Alkali und Chlormetall. LIEBIG. Zuerst entsteht ameisensaures Alkali und Chloroform, und von diesem zersetzt sich ein Theil weiter in ameisensaures Alkali und Chlormetall. DUMAS. $C^4HCl^3O^2 + HO,KO = C^2HKO^4 + C^2HCl^3$; und $C^2HCl^3 + 4KO = C^2HKO^4 + 3KCl$.

6. Der Dampf des Chlorals, über glühendes Eisen geleitet, liefert mit Kohle bedecktes Chloreisen und Kohlenoxydgas. LIEBIG. — 7. Kalium entwickelt mit Chloral Wasserstoffgas, und erzeugt einen harzähnlichen Körper, welchem Wasser Chlorkalium und Kali entzieht. LÖWIG (*Pogg.* 43, 624).

Verbindungen. Mit *Wasser*. a. *Chloralhydrat.* Das Chloral verbindet sich beim Schütteln sogleich und unter Wärmeentwicklung mit wenig Wasser, und erstarrt einige Augenblicke darauf zu einer weifsen undurchsichtigen Krystallmasse. Einige Tropfen Chloral, in einem Gefäfse verbreitet, dessen Luft nicht ganz trocken ist, überziehen es bald mit vielen sternförmigen Krystallisationen des Hydrats. LIEBIG. Die sich unter Wärmeentwicklung bildende Mischung von gleichen Maafsen Chloral und Wasser, im Vacuum oder an der Luft abgedampft, liefert rhombische Blätter von Hydrat, welche bei längerem Stehen an der Luft verdunsten; die Dichte des Chloralhydratdampfs beträgt 2,76. DUMAS.

			DUMAS		Maafs	Dichte
4 C	24	14,53	14,51	C-Dampf	4	1,6640
3 H	3	1,82	1,79	H-Gas	3	0,2079
3 Cl	106,2	64,28	63,12	Cl-Gas	3	7,3629
4 O	32	19,37	20,58	O-Gas	2	2,2186
$C^4HCl^3O^2+2Aq$	165,2	100,00	100,00	Chloral-Dampf	4	11,4534
					1	2,8633

b. *Wässriges Chloral.* Das Chloral löst sich leicht und reichlich in Wasser. Das Hydrat verwandelt sich mit wenig Wasser sogleich in ölartige Tropfen, die sich beim Erhitzen lösen. Die Lösung riecht nach Chloral und zeigt keinen besondern Geschmack. Da sie das Quecksilberoxyd beim Kochen nicht reducirt, so hält sie das Chloral in unzersetztem Zustande. LIEBIG.

Das Chloral löst leicht, besonders in der Wärme, *Phosphor*, *Schwefel*, *Iod* (dieses mit Purpurfarbe) und *Brom*. LIEBIG. — Das Chloral absorbirt etwas *Chlorgas* mit gelber Färbung. DUMAS.

Unlösliches Chloral.

s. Literatur des Chlorals.

Chloral insoluble. — Von LIEBIG entdeckt.

Bildung (IV, 893). — Nach STÄDELER gehört hierher blofs das aus dem löslichen Chloral für sich oder bei Einwirkung von Wasser entstehende unlösliche Product, während das aus Chloral und Schwefelsäure erhaltene Product ein Gemenge von Chloralid und unlöslichem Chloral ist. Aber zur Bildung des Chloralids scheint Erhitzung nöthig zu sein; LIEBIG und DUMAS

verfuhren bei Mittelwärme. Die Unschmelzbarkeit der von Diesen erhaltenen Producte und deren Unlöslichkeit in Weingeist und Aether sprechen gegen STÄDELER's Vermuthung.

Darstellung. 1. Man überlässt nach DUMAS bereitetes reines Chloral in einer verschlossenen Flasche sich selbst, bis es sich in eine weiſse amorphe porcellanartige, nicht in Wasser lösliche Masse verwandelt hat. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 71, 409; auch *Ann. Pharm.* 34, 36; auch *J. pr. Chem.* 19, 280). Die geringe Menge von übrig gebliebener Flüssigkeit verhält sich wie lösliches Chloral. — 2. Man mischt Chloral mit einer zur Bildung des Hydrats ungenügenden Wassermenge. LIEBIG. — *a.* Man befreit die erstarrte Masse durch wiederholtes Aufgieſsen und Abgieſsen von Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction von allem löslichen Chloral, und trocknet sie über Chlorcalcium. STÄDELER. — *b.* Man erhitzt die Masse *a* noch kürzere Zeit auf 100 bis 120° zur Verflüchtigung des Chloralhydrats. STÄDELER. — 3. Das rohe Chloralhydrat (IV, 894), mit der 4fachen Menge von Vitriolöl gemengt und einige Stunden offen oder verschlossen hingestellt, erstarrt zu einer porcellanartigen Masse, welche durch Waschen mit heiſsem Wasser vom unveränderten Chloral und von der Schwefelsäure befreit wird. LIEBIG. Auch bei noch so langem Waschen reagirt das Ablaufende sauer, vielleicht in Folge einer allmäligen Zersetzung. LIEBIG. — 4. Chloral erstarrt mit der 6fachen Menge Vitriolöl über Nacht zu einer weiſsen undurchsichtigen Masse, welche nach einigen Tagen in Wasser vertheilt, zerrieben, aufs Filter gebracht, mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet wird. DUMAS.

Eigenschaften. Das unlösliche Chloral 3) ist ein schneeweiſses Pulver, welches sich langsam an der Luft verflüchtigt, mit schwachem eigenthümlich ätherischen Geruche, LIEBIG; 4) verdunstet langsam im Vacuum, DUMAS.

			REGNAULT	STÄDELER		LIEBIG	DUMAS
			1)	2, a)	2, b)	3)	4)
4 C	24	16,30	16,27	16,55	16,33	17,64	17,76
H	1	0,68	0,98	0,98	0,89	1,17	1,14
3 Cl	106,2	72,15	70,90	71,54	71,54	67,10	67,74
2 O	16	10,87	11,85	10,93	11,24	14,09	13,36
$C^4HCl^3O^2$	147,2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Also isomer mit löslichem Chloral. Die Analysen von LIEBIG und DUMAS deuten zwar darauf hin, dass Ihrem Producte Chloralid beigemengt war; aber die von Denselben beobachtete Unlöslichkeit in Weingeist und Aether spricht wieder dagegen.

Zersetzungen. 1. Bei der Destillation des unlöslichen Chlorals 3) erhält man ein dickflüssiges, dem löslichen Chloral ähnliches Product, welches nach einiger Zeit wieder erstarrt. LIEBIG. Das unlösliche Chloral 4), bis zu 150 und selbst bis zu 200° erhitzt, schmilzt nicht, sondern liefert, eine Spur Kohle lassend, ein sehr flüchtiges Destillat, welches wie Chlorhydrat krystallisirt. DUMAS. Das unlösliche Chloral 1), in einem Oelbade auf 200 bis 250° erhitzt, destillirt als völlig reines lösliches Chloral über. REGNAULT. 3) lässt sich, gehörig getrocknet, durch Destillation bei 180° ohne allen Verlust in lösliches Chloral überführen. KOLBE (*Ann. Pharm.* 54, 183). —

2. Das unlösliche Chloral 3) wird durch Salpetersäure langsam und unter Aufbrausen zersetzt, LIEBIG; es wird wie das lösliche durch rauchende Salpetersäure in Chloressigsäure verwandelt, KOLBE. Dagegen wird es durch ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salzsäure nicht angegriffen. KOLBE. — 3. Beim Destilliren mit Vitriolöl geht der gröfste Theil von 3) als wasserhelles lösliches Chloral über, welches aber nach einigen Stunden bis Tagen wieder zu einer weifsen Masse erstarrt; doch geht auch Salzsäure über, und der Rückstand schwärzt sich. LIEBIG. — 4. In wässrigen Alkalien löst sich 3), und zersetzt sich völlig unter Bildung von ameisensaurem Alkali und Chloroform; von letzterem erhält man um so weniger, je concentrirter das Alkali. Beim Schmelzen von 3) mit Kalihydrat entsteht kein oder sehr wenig Chloroform, und dagegen, falls dieses ganz fehlt, ein sich in Alkali mit bräunlicher Farbe lösender Körper. LIEBIG. 4) verhält sich gegen wässrige Alkalien, wie lösliches Chloral. DUMAS.

Das unlösliche Chloral 3) und 4) löst sich nicht in kaltem und höchst wenig in kochendem Wasser. LIEBIG, DUMAS. — Es löst sich selbst beim Sieden nicht in Weingeist und Aether. LIEBIG, DUMAS.

Anhang zum Chloral.

Chloralid.

STÄDELER (1847). *Ann. Pharm.* 61, 104.

Bildung. Das Chloralhydrat löst sich ziemlich leicht in Vitriolöl; die Lösung entwickelt bei längerem gelinden Erwärmen, neben unzersetzter Salzsäure, schweflige Säure und wenig Kohlensäure, und bedeckt sich, ohne sich zu schwärzen, mit weifsem krystallischen Chloralid, und scheidet dasselbe auch, wenn die Salzsäureentwicklung allmälig nachlässt, in zarten glänzenden Nadeln aus; dem Chloralid ist eine Spur eines öligen Products beigemengt. — STÄDELER, welcher die Formel des Chloralids = $C^{10}H^2Cl^6O^6$ setzt, und die Bildung des Oels für unwesentlich hält, gibt die Gleichung: $4C^4HCl^3O^2 + 4HO = C^{10}H^2Cl^6O^6 + 6HCl + 6CO$. Zwar hatte Er kein Kohlenoxydgas bemerkt, doch vermuthet Er, dasselbe sei durch die Schwefelsäure in schweflige Säure und Kohlensäure verwandelt worden [aber von der Kohlensäure erhielt Er nur wenig]. — [Zieht man die Formel $C^8H^2Cl^5O^5$ für das Chloralid vor, so ist die Gleichung: $2C^4HCl^3O^2 + HO = C^8H^2Cl^5O^5 + HCl$.] — Wasser scheint zur Bildung des Chloralids nöthig zu sein, denn wasserfreies Chloral lässt sich über wenig Vitriolöl unzersetzt überdestilliren, ohne dass Chloralid zurückbleibt. STÄDELER.

Darstellung. Man erwärmt 1 Maafs Chloralhydrat mit 4 bis 5 Maafs reinem Vitriolöl unter mehrmaligem tüchtigen Schütteln in einer Retorte zuerst gelinde, dann in einem Oelbade bis auf 120 bis 130°, so lange Chloral übergeht, giefst dieses nach der Verwandlung in Hydrat durch Zusatz von wenig Wasser zu dem erkalteten Rückstande zurück, destillirt wieder bei 120 bis 130°, verwandelt das destillirte Chloral wieder in Hydrat, giefst wieder zurück u. s. f., bis die Gasentwicklung fast aufhört, und kein Chloral mehr übergeht, sondern, in Chloralid verwandelt, auf dem Vitriolöl als wasserhelle Schicht schwimmt, welche noch über 100° zu einer schneeweifsen Krystallmasse erstarrt. Nach dem Erkalten giefst man den Inhalt der Retorte auf einen mit Amianth lose verstopften Trichter, bietet das darauf gebliebene Chloralid einige Zeit der Luft dar, damit das anhängende Vitriolöl, durch die Feuchtigkeit der Luft langsam verdünnt, besser ablaufe, worauf man, ohne dass noch Erhitzung zu befürchten wäre, mit Wasser auswaschen kann, bis dieses nicht mehr Lackmus röthet. Hierauf presst man die Krystalle zwischen

Papier aus, löst sie in Aether, verdünnt die Lösung mit ihrem halben Maafs starken Weingeists, und lässt sie zum Krystallisiren freiwillig verdunsten. Die erhaltenen Krystalle halten noch ein Oel beigemengt, daher man sie von der Mutterlauge befreit, sobald diese den Geruch nach Aether verloren hat, wieder in Aether löst, mit Weingeist mischt, krystallisiren lässt u. s. f., bis die Krystalle ganz hart und regelmäfsig gebildet erscheinen, und bei 112 bis 114° schmelzen. Die hierbei abfallenden Mutterlaugen liefern noch mehr Krystalle, durch ähnliches Umkrystallisiren zu reinigen.

Eigenschaften. Wasserhelle, glasglänzende, sternförmig vereinigte kleine, schiefe rectanguläre Säulen des 2-und 1-gliedrigen Systems, die 2 schiefen Endkanten abgestumpft; leicht spaltbar nach den Seitenflächen. Schmilzt bei 112 bis 114° zu einem Oele, bei 106 bis 105° wieder zu einer Krystallmasse erstarrend. Das noch mit dem gedachten Oel verunreinigte Chloralid schmilzt schon unter 100°, und gesteht weniger krystallisch, oft selbst amorph. Es siedet bei 200° und lässt sich unzersetzt überdestilliren. Es zeigt in der Kälte einen schwachen, aber beim Erhitzen einen stark durchdringenden Geruch, dem des Chlorals ähnlich. Es ist für sich geschmacklos, schmeckt aber in der weingeistigen oder ätherischen Lösung scharf und ätzend.

Berechnung nach Städeler			Berechnung nach Gm.			Städeler a	Städeler b	Städeler c
10 C	60	18,61	8 C	64	17,98	18,74	18,55	20,0
2 H	2	0,62	2 H	2	0,75	0,79	0,75	0,9
6 Cl	212,4	65,88	5 Cl	177	66,29	66,46	65,93	
6 O	48	14,89	5 O	40	14,98	14,01	14,77	
$C^{10}H^2Cl^6O^6$	322,4	100,00	$C^8H^2Cl^5O^5$	283	100,00	100,00	100,00	

[Das von Städeler untersuchte Chloralid a war das reinste; b war durch wenigere Krystallisationen weniger vollkommen vom Oel befreit, und c durch noch wenigere. Sollte auch a noch Oel enthalten, und desshalb noch etwas zu viel C gegeben haben?]

Zersetzungen. Das Chloralid brennt beim Anzünden mit stark leuchtender, unten grün gesäumter Flamme. — In warmem wässrigen Kali zerfällt es in Chloroform und ameisensaures Kali. $C^{10}H^2Cl^6O^6 + 3HO + 3KO = 2C^2HCl^3 + 3C^2HKO^4$ [oder: $C^8H^2Cl^5O^5 + 2HO + 5KO = C^2HCl^3 + 3C^2HKO^4 + 2KCl$; hiernach müsste auch Chlorkalium entstehen, und die Entscheidung dieser Frage würde auch entscheiden, ob die Formel $C^{10}H^2Cl^6O^6$ oder die Formel $C^8H^2Cl^5O^5$, die beide nicht viel Wahrscheinliches haben, vorzuziehen ist]. — Bei der Behandlung des weingeistigen Chloralids mit weingeistigem Kali erhält man blofs ameisensaures Kali und Chlorkalium, weil das Chloroform hierbei in ameisensaures Kali und Chlorkalium zersetzt wird. — Die weingeistige Lösung des Chloralids gibt mit Silberlösung erst beim Erhitzen eine schwache weifse Trübung; und, erst mit wenig Silberlösung, dann mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, gibt sie einen Niederschlag von Chlorsilber.

Verbindungen. Das Chloralid ist nicht in Wasser löslich, leicht in Aether und wenig in kaltem und reichlich in kochendem Weingeist, aus dem es beim Erkalten in schneeweifsen mikroskopischen Krystallen anschiefst. Städeler.

Trichloressigsäure. $C^4HCl^3O^4 = C^4Cl^3H,O^4$.

Dumas. *J. Chim. méd.* 6, 659; auch *Ann. Pharm.* 32, 101; auch *J pr. Chem.* 17, 202; Ausz. *Pogg.* 20, 166. — *Ann. Chim. Phys.* 73, 75.
Melsens. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 233; auch *N. J. Pharm.* 5, 281; auch *J. pr. Chem.* 26, 57.
Malaguti. *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 10; Ausz. *Compt. rend.* 19, 578.
Kolbe. *Ann. Pharm.* 54, 182.

Chloressigsäure, Chloroxalsäure, Oxalacichlorid Berzelius, *Chlorkohlenoxalsäure* Kolbe, *Acide chloracetique, Acide chloroxalique.* — Von Dumas 1830 entdeckt.

Bildung. 1. Beim Einwirken von trocknem Chlorgas auf Eisessig im Sonnenlichte. Dumas. $C^4H^4O^4 + 6Cl = C^4HCl^3O^4 + 3HCl$. vgl.

(IV, 625). — 2. Bei der Oxydation des löslichen Chlorals durch ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali und bei der des löslichen oder unlöslichen Chlorals durch rauchende Salpetersäure. KOLBE. $C^4HCl^3O^2 + 2O = C^4HCl^3O^4$. — 3. Beim Einwirken von Chlorgas in der Sonne auf, unter einer Wasserschicht befindlichen, Einfachchlorkohlenstoff, C^4Cl^4. KOLBE. $C^4Cl^4 + 4HO + 2Cl = C^4HCl^3O^4 + 3HCl$. Daneben verwandelt sich ein Theil des C^4Cl^4 in C^4Cl^6. — 4. Bei der Zersetzung des Chloraldehyds durch Wasser. MALAGUTI. $C^4Cl^4O^2 + 2HO = C^4HCl^3O^4 + HCl$. — 5. Bei der Zersetzung des Perchlorameisenvinesters (C^4Cl^5O,C^2ClO^3) durch Wasser. CLOEZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 17, 300). $C^6Cl^6O^4 + 4HO = C^4HCl^3O^4 + 2CO^2 + 3HCl$.

Darstellung. 1. Bringt man in mehrere mit trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen von 6 Liter Inhalt je 5,4 Gramm Eisessig, und setzt sie, mit dem Glasstöpsel verschlossen, dem Sonnenlicht aus, so zeigen sie sich am folgenden Tage mit Krystallen von Trichloressigsäure und etwas Oxalsäure überkleidet. Bei zu heifsem Wetter kann nach einiger Zeit eine Explosion erfolgen, doch geschieht es nicht leicht. Man öffnet eine der Flaschen, wobei ein Gemenge von salzsaurem Gas mit wenig kohlensaurem Gas und einem erstickenden Dampfe mit Gewalt austritt, stellt sie einige Stunden an die Luft, bis das Gasgemenge ausgetrieben ist, und spült sie mit 30 bis 40 Gramm Wasser aus, welches man dann zum Ausspülen aller übrigen Flaschen benutzt, so dass man bei 15 bis 20 Flaschen sogleich eine concentrirte Lösung der Trichloressigsäure erhält, welcher noch Salzsäure, unzersetzte Essigsäure und Oxalsäure beigemischt ist. Beim Verdunsten dieser Lösung im Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat verflüchtigt sich Wasser, Salzsäure und ein Theil der Essigsäure, und es schiefst zuerst Oxalsäure, dann Trichloressigsäure an. Die Mutterlauge, mit trockner Phosphorsäure destillirt, wodurch die Oxalsäure zersetzt wird, lässt zuerst die Essigsäure, dann, bei gewechselter Vorlage, die Trichloressigsäure als ein Destillat übergehen, welches im Vacuum bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Am Ende sind die Krystalle noch einige Stunden lang im Vacuum auf einige Schichten weifses Fliefspapier zu bringen, damit sich die beigemengte Essigsäure ins Papier ziehe. DUMAS.

2. Man übergiefst unlösliches Chloral mit rauchender Salpetersäure, und unterstützt die anfangs unter Wärmeentwicklung und reichlicher Erzeugung rother Dämpfe erfolgende Wirkung später durch gelinde Wärme, bis alle Flocken des unlöslichen Chlorals verschwunden sind, destillirt dann die übrige Salpetersäure gröfstentheils ab, und lässt aus dem Rückstande den Rest der Salpetersäure im Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat verdunsten. So bleibt krystallische Trichloressigsäure, frei von Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure, aber meistens noch Spuren Chloral haltend, wodurch die Darstellung reiner trichloressigsaurer Salze sehr erschwert wird. KOLBE.

3. Man setzt in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche Einfachchlorkohlenstoff, C^4Cl^4, unter einer Schicht Wasser der Sonne aus, wobei sich, aufser C^4Cl^6, eine wässrige Lösung der Trichlor-

essigsäure bildet, welche durch Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl und Kalk krystallisch erhalten wird. KOLBE.

4. Man löst Chloraldehyd in Wasser, verdunstet die, Salzsäure haltende, Lösung im Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat, und erhält so schön krystallisirte Trichloressigsäure. MALAGUTI. Zu diesem Zwecke sättigt man in der Sonne trocknen Aether mit trocknem Chlorgas. Entweder entsteht hierbei sogleich Anderthalbchlorkohlenstoff und Chloraldehyd, und man mischt, nachdem man durch Erwärmen das freie Chlor verjagt hat, mit Wasser, und filtrirt vom C^4Cl^6 ab; oder es entsteht hierbei Perchlorvinäther, welchen man durch Destillation in C^4Cl^6 und Chloraldehyd verwandelt, und dann, wie oben, durch Wasser zersetzt. MALAGUTI.

Eigenschaften. Farblose Rhomboeder. Schmilzt über 46°, fängt dann beim Abkühlen bei 45° zu erstarren an, wobei, wenn man schüttelt, die Temperatur auf 46° steigt, welches also der Schmelzpunct ist. Zeigt im geschmolzenen Zustande bei 46° 1,617 spec. Gew., das des Wassers bei 15° = 1,000. Siedet bei 195 bis 200° ohne alle Zersetzung, und sublimirt sich als silberglänzender Reif. Dampfdichte = 5,3. Sie wurde zu niedrig gefunden, weil sich bei dem starken Erhitzen etwas Salzsäure erzeugt hatte. — Die Säure riecht in der Kälte schwach, aber, bis zum Verdampfen erwärmt, reizend und erstickend; sie schmeckt ätzend sauer, und macht die Zunge weifs, wie Wasserstoffhyperoxyd; sie zerstört die Oberhaut, so dass sich diese den folgenden Tag abschält, und sie erzeugt bei längerem Verweilen auf der Haut Blasen. Sie röthet stark Lackmus, ohne, selbst in längerer Zeit, die Farbe zu zerstören. DUMAS.

	Krystallisirt		DUMAS		Maafs	Dichte
4 C	24	14,71	15,50	C-Dampf	4	1,6640
H	1	0,61	0,75	H-Gas	1	0,0693
3 Cl	106,2	65,07	63,75	Cl-Gas	3	7,3629
4 O	32	19,61	20,00	O-Gas	2	2,2186
C^4Cl^3H,O^4	163,2	100,00	100,00	Säure-Dampf	2	11,3148
					1	5,6574

Wegen noch beigemengter Essigsäure wurde zu wenig Chlor erhalten. DUMAS.

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen mit Vitriolöl geht ein Theil der Säure unverändert über, in Rhomboedern krystallisirend; der andere zerfällt in Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd. DUMAS. [Etwa so: $C^4HCl^3O^4 + 2HO = 3HCl + 2CO + 2CO^2$]. — 2. Beim Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge tritt Kochen ein, was auch nach Entfernung des Feuers fortdauert, und es bildet sich zuerst kohlensaures Kali und Chloroform; dieses zersetzt sich aber bei weiterem Kochen mit der alkalischen Flüssigkeit in ameisensaures Kali und Chlorkalium. DUMAS. Zuerst: $C^4HCl^3O^4 + 2KO = 2(KO,CO^2) + C^2HCl^3$; hierauf: $C^2HCl^3 + 4KO = C^2HKO^4 + 3KCl$. — Beim Kochen mit Barytwasser wird kohlensaurer Baryt gefällt und Kohlensäure [Chloroform] entwickelt. DUMAS. — 3. Sie zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak in sich sublimirendes kohlensaures Ammoniak und in, als Oel niedersinkendes, Chloroform. DUMAS. $C^4HCl^3O^4 + 2NH^3 = 2(NH^3,CO^2) + C^2HCl^3$.

4. Wässrige Trichloressigsäure, oder eines ihrer in Wasser gelösten Salze wird durch Kaliumamalgam (1 Th. Kalium auf 150 Th. Quecksilber) unter Wärmeentwicklung in essigsaures Kali zurückver-

wandelt. MELSENS. [$C^4Cl^3KO^4 + 3HO + 6K = C^4H^3KO^4 + 3KCl + 3KO$]. — Wenn das Amalgam im Verhältniss zur Säure nicht überschüssig ist, so entwickelt sich dabei kein Wasserstoffgas. Die Zersetzung ist schnell beendigt. Sättigt man hierauf das erzeugte Kali durch kohlensaures Gas, dampft zur Trockne ab, und zieht mit Weingeist aus, so nimmt dieser das essigsaure Kali auf, und lässt Chlorkalium nebst kohlensaurem Kali. Antimonkalium und Kalium für sich, dessgleichen Zink mit Schwefelsäure, bewirken diese Umwandlung nicht, sondern entwickeln Wasserstoffgas. MELSENS. — Wendet man, statt 6 At. Kalium, nur 3 At. in Gestalt von Amalgam an, so entsteht keine Essigsäure, sondern, wie es scheint, eine Säure mit weniger Chlor, als in der Trichloressigsäure. Das Zink löst sich in der wässrigen Trichloressigsäure ohne Wasserstoffgasentwicklung, und bildet aufser Chlorzink ein Zinksalz, welches die übrigens unbekannte Säure $C^4Cl^2H^2O^4$ zu enthalten scheint. Auch im galvanischen Kreise einer 2paarigen BUNSEN'schen Zinkkohlen-Batterie, deren Elektroden aus amalgamirtem Zink bestehen (IV, 250, unten), lässt sich die Trichloressigsäure zu Essigsäure reduciren. KOLBE.

Verbindungen. Die Säure zerfliefst an der Luft, und löst sich sehr leicht in *Wasser*. DUMAS.

Trichloressigsaures Ammoniak. — Die mit Ammoniak gesättigte wässrige Säure, kalt im Vacuum oder an der Luft verdunstet, liefert Krystalle. DUMAS. — Das Salz entsteht auch beim Zusammenstellen von Chloracetamid mit wässrigem Ammoniak oder sehr verdünnter Salpetersäure. MALAGUTI, CLOEZ. Es krystallisirt in schönen Säulen; es schmilzt bei 80°, kocht zwischen 110 und 115°, entwickelt Dämpfe von Chloroform und kohlensaurem Ammoniak, welches bei 145° besonders reichlich erscheint, und erstarrt bei 160° zu gelblichen talkartigen Schuppen von trocknem trichloressigsauren Ammoniak, welche geschmacklos sind, sich leicht in Wasser lösen, und mit Kali schon in der Kälte Ammoniak entwickeln. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen diese talkartigen Schuppen unter Schmelzen in Kohlenoxyd- und Phosgen-Gas und verdampfenden Salmiak. MALAGUTI. Zersetzung des krystallisirten Salzes: $C^4NH^8Cl^3O^8 = C^2HCl^3 + NH^4O,2CO^2,HO + 2HO$. Zersetzung des übrig gebliebenen trocknen Salzes: $C^4NH^4Cl^3O^4 = 2CO + 2CClO + NH^4Cl$. MALAGUTI.

Im Vacuum entwässert			DUMAS	Lufttrockne Krystalle			DUMAS
4 C	24	13,32	13,5	4 C	24	11,10	10,4
N	14	7,77		N	14	6,48	6,5
4 H	4	2,22	2,2	8 H	8	3,70	4,2
3 Cl	106,2	58,93		3 Cl	106,2	49,12	
4 O	32	17,76		8 O	64	29,60	
$C^4(Cl^3,NH^4)O^4$	180,2	100,00		+4Aq	216,2	100,00	

DUMAS nimmt 5 At. Krystallwasser an, MALAGUTI 4.

Trichloressigsaures Kali. — Die mit kohlensaurem Kali neutralisirte wässrige Säure liefert bei freiwilligem Verdunsten seidenglänzende Nadeln, die sich bei gelindem Erhitzen mit einer Art Verpuffung zersetzen, und die nur in feuchter Luft ein wenig Wasser anziehen. DUMAS.

	Krystallisirt		Dumas	Kolbe
KO	47,2	22,43	23,00	22,34
4 C	24	11,41	11,06	
H	1	0,48	0,70	
3 Cl	106,2	50,47		
4 O	32	15,21		
$C^4Cl^3KO^4+Aq$	210,4	100,00		

Das *Barytsalz* und *Kalksalz* sind neutral und sehr leicht in Wasser löslich. Dumas.

Trichloressigsaures Silberoxyd. — Frischgefälltes Silberoxyd verwandelt sich unter der wässrigen Säure in graue Blättchen, die sich in mehr Wasser lösen, und daraus beim Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl bei abgehaltenem Lichte in Krystall-Körnchen und -Blättchen anschiefsen. — Das Salz ist durch das Licht sehr leicht zersetzbar. Auf einem Blatt Papier erwärmt, verpufft es heftig mit dem Geruch der verdampfenden Trichloressigsäure, und lässt Vegetationen von reinem Chlorsilber. Befeuchtet man es mit Weingeist und zündet diesen an, so zersetzt es sich ruhiger, ohne Herausschleudern. Dumas.

	Krystallisirt		Dumas	Kolbe	Leblanc
Ag	108	39,97	39,99	39,6	39,80 *
4 C	24	8,88	8,95	8,9	9,05
3 Cl	106,2	39,31			
4 O	32	11,84			
H			0,08		0,10
$C^4Cl^3AgO^4$	270,2	100,00			

* Ohne Zweifel durch einen Druckfehler findet sich von Fel. Leblanc (*N. Ann. Chim. Phys.* 10, 199) der Silbergehalt zu 29,80 Proc. angegeben.

Quintichlorvinafer.

$$C^4HCl^5 = C^4Cl^3H,Cl^2 = C^4Cl^4,HCl\ ?$$

Regnault (1839). *Ann. Chim. Phys.* 71, 355; auch *Ann. Pharm.* 33, 321; auch *J. pr. Chem.* 19, 204.

Vierfachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther, Éther hydrochlorique quadrichloruré.

Bildet sich bei weiterem Einwirken des Chlors auf Bi-, Tri- oder Quadri-Chlorvinafer in der Sonne, lässt sich jedoch nicht wohl ganz rein erhalten, indem bei zu wenig Chlor Quadrichlorvinafer beigemischt bleibt, und bei zu viel Chlor Anderthalbchlorkohlenstoff, C^4Cl^6, entsteht, welcher im Quintichlorvinafer gelöst bleibt, und sich beim freiwilligen Verdunsten des Afers in weifsen Flocken ausscheidet.

Der möglichst reine Quintichlorvinafer zeigt 1,644 spec. Gew., 146° Siedpunct und 6,975 Dampfdichte.

			Regnault		Maafs	Dichte
4 C	24	11,88	12,42	C-Dampf	4	1,6640
H	1	0,50	0,70	H-Gas	1	0,0693
5 Cl	177	87,62		Cl-Gas	5	12,2715
C^4HCl^5	202	100,00		Afer-Dampf	2	14,0048
					1	7,0024

Der Afer setzt gleich beim Erhitzen mit weingeistigem Kali in

einer Retorte Chlorkalium ab, und liefert ein Destillat, aus welchem Wasser ein Oel niederschlägt, dessen Zusammensetzung verschieden ist, je nachdem man ihn ein oder mehrere Mal über weingeistigem Kali destillirt hat. — Kalium ist in der Kälte ohne Wirkung; aber beim Erhitzen scheidet es unter heftiger Explosion Kohle aus. — Bei weiterer Behandlung mit Chlor geht der Afer in C^4Cl^6 über. REGNAULT.

Flüssigkeit $C^4HCl^5 = C^4Cl^3H,Cl^2 = C^4Cl^4,HCl$?

ISID. PIERRE. Ausz. *Compt. rend.* 25, 430.

Chlorhydrate de Chlorétherose [*Kevinik*].

Entsteht beim Durchleiten von Chlorgas durch Chlorvine ($C^4H^4Cl^2$).

Ist noch bei 0° flüssig; von 1,6627 spec. Gew.; siedet bei 153,5° bei 0,763 M. Druck; Dampfdichte (bei 208,6° bestimmt) = 7,087. Riecht ziemlich angenehm, etwas honigartig; schmeckt süfs und warm, aber viel weniger, als das Chlorvine.

Wird durch weingeistiges Kali augenblicklich und unter heftiger Wärmeentwicklung in Einfachchlorkohlenstoff (C^4Cl^4), Chlorkalium und Wasser zersetzt. $C^4HCl^5 + KO = C^4Cl^4 + KCl + HO$. PIERRE.

			PIERRE		Maafs	Dichte
4 C	24	11,88	11,75	C-Dampf	4	1,6640
H	1	0,50	0,60	H-Gas	1	0,0693
5 Cl	177	87,62	87,59	Cl-Gas	5	12,2715
C^4Cl^5H	202	100,00	99,94	Oel-Dampf	2	14,0048
					1	7,0024

Quadrichlor-Schwefelvinafer.
$C^4HCl^4S = C^4Cl^3H,ClS$? $= C^4Cl,HS$?

REGNAULT (1839). *Ann. Chim. Phys.* 71, 406; auch *Ann. Pharm.* 34, 34; auch *J. pr. Chem.* 19, 278.

Éther hydrosulfurique quadrichloruré.

Man sättigt Schwefelvinafer mit trocknem Chlorgas, lässt das Tageslicht einwirken, so lange sich salzsaures Gas entwickelt, sättigt wieder mit Chlorgas und lässt die Sonne einwirken, und wiederholt dieses Sättigen mit Chlor und Aussetzen an die Sonne so lange, bis die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit in der Sonne innerhalb einiger Tage kein Gas mehr entwickelt. Hierauf stellt man die ölige Flüssigkeit 24 Stunden lang in das Vacuum über concentrirtem Kali.

Gelbes Oel von 1,673 spec. Gew. bei 24°; siedet ungefähr bei 160°, jedoch unter Zersetzung und daher Bräunung und Entwicklung von Salzsäure. Zeigt einen äufserst widrigen und anhaltenden Geruch. REGNAULT.

			REGNAULT
4 C	24	13,14	12,70
4 Cl	141,6	77,55	76,48
H	1	0,55	0,87
S	16	8,76	9,95
C^4Cl^4HS	182,6	100,00	100,00

δ. Chlorkern C^4Cl^4.

Einfach-Chlorkohlenstoff. C^4Cl^4.

Faraday. *Phil. Transact.* 1821, 47; auch *Ann. Phil.* 18, 104; Ausz. *Ann. Chim. Phys.* 18, 48; Ausz. *N. Tr.* 6, 1, 273.
Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 70, 104; auch *Ann. Pharm.* 30, 350; auch *J. pr. Chem.* 17, 229. — *Ann. Chim. Phys.* 71, 372; auch *Ann. Pharm.* 33, 324; auch *J. pr. Chem.* 19, 207.

Kohlenchlorid, Protochlorure de Carbone, Chloréthose Laurent, [*Vinok*]. — Von Faraday 1821 entdeckt und untersucht.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung des Anderthalbchlorkohlenstoffs, C^4Cl^6, in der Glühhitze. Faraday. $C^4Cl^6 = C^4Cl^4 + 2Cl$. — 2. Bei dessen Zersetzung durch weingeistiges Hydrothionschwefelkalium, wobei sich viel Hydrothiongas entwickelt und Chlorkalium absetzt. Regnault. $C^4Cl^6 + 2(KS,HS) = C^4Cl^4 + 2KCl + 2HS + 2S$. — 3. Beim Einwirken der Glühhitze auf den Zweifachchlorkohlenstoff, C^2Cl^4. Regnault, Kolbe. (IV, 284).

Darstellung. 1. Man leitet den Dampf des Anderthalbchlorkohlenstoffs langsam durch eine schwachglühende, mit Porcellanstücken gefüllte Porcellanröhre, deren anderes Ende mit einer langen öfters auf- und nieder-gebogenen Glasröhre verbunden ist, so dass sich der Dampf in den, mit Wasser umgebenen unteren Knieen verdichtet. Nach der Trennung der Glasröhre von der Porcellanröhre wird das in ersterer erhaltene, durch absorbirtes Chlorgas gelb gefärbte Destillat zur Verjagung des Chlors aus einem Knie in das andere wiederholt hin- und her-destillirt. Hierauf erhitzt man das Destillat zum Kochen, bis der Dampf alle Luft aus der Röhre getrieben hat, verschliefst sie, lässt erkalten und destillirt bei sehr schwacher Wärme den Einfachchlorkohlenstoff von dem darin gelösten unzersetzt gebliebenen, oder durch das absorbirte Chlorgas wieder erzeugten Anderthalbchlorkohlenstoff ab. Faraday. Das Destillat ist rein, wenn ein Tropfen desselben an der Luft ohne allen Rückstand von C^4Cl^6 verdunstet. Faraday. — Da bei einmaligem Durchleiten durch das Porcellanrohr viel C^4Cl^6 unzersetzt bleibt, so wiederholt Regnault diesen Process, befreit hierauf das gelbe Destillat durch Schütteln mit Quecksilber vom freien Chlor, und destillirt es bei schwacher Wärme nur zur Hälfte, damit das C^4Cl^6 möglichst zurückbleibe. Doch auch dieses Destillat hält noch eine Spur C^4Cl^6.

2. Man trägt in weingeistiges Hydrothionschwefelkalium nach und nach kleine Antheile von Anderthalbchlorkohlenstoff, welche jedesmal starkes Aufbrausen, vom Hydrothiongas herrührend, und Ausscheidung von Chlorkalium veranlassen, destillirt, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, und mischt das Destillat mit Wasser, welches den reinen Einfachchlorkohlenstoff als ein Oel fallen lässt. Regnault.

Eigenschaften. Wasserhelles dünnes Oel. Spec. Gew. 1,553 Faraday, 1,619 bei 20° Regnault. Lichtbrechende Kraft 1,4875 Wollaston. Leitet nicht die Elektricität; gefriert noch nicht bei — 18° und siedet bei 71 bis 77°, Faraday; 1) siedet bei 120° und das reine Product 2) bei 122°, Regnault. Dampfdichte von 1) = 5,82. Regnault.

			REGNAULT 1)
4 C	24	14,49	13,95
4 Cl	141,6	85,51	
C^4Cl^4	165,6	100,00	

FARADAY hatte bereits nachgewiesen, dass die Verbindung C und Cl zu gleichen Atomen hält. REGNAULT fand etwas zu wenig C, weil die nach 1) dargestellte Verbindung etwas C^4Cl^6 beigemischt enthält.

Zersetzungen. 1. Der Einfach-Chlorkohlenstoff, durch eine mit Stücken von Bergkrystall gefüllte [stark] glühende Röhre geleitet, zerfällt zum Theil in Kohle und Chlorgas. FARADAY. Glüht die mit Porcellanstücken gefüllte Röhre sehr stark, so erhält man Chlorgas und Kohle, glüht sie mäfsig stark, so entsteht neben Chlorgas Halbchlorkohlenstoff, C^4Cl^2. REGNAULT (IV, 519). — 2. Er verbrennt nicht beim Erhitzen an der Luft für sich, aber in der Weingeistflamme mit lebhafter gelber Flamme, unter Bildung von Salzsäure. FARADAY. — 3. Sein mit Wasserstoffgas gemengter Dampf, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt unter Feuerentwicklung in salzsaures Gas und abgesetzte Kohle; elektrische Funken, wiederholt durch das Gemenge geschlagen, bewirken dieselbe Zersetzung. FARADAY. — 4. Knallluft, mit dem Dampfe des Chlorkohlenstoffs beladen, und durch den elektrischen Funken zum Verpuffen gebracht, zerfällt in Kohlenoxydgas und salzsaures Gas. FARADAY. $C^4Cl^4 + 4HO = 4CO + 4HCl$ An die Stelle von je 1 M. Wasserstoffgas treten 1 M. Kohlenoxydgas und 2 M. salzsaures Gas. FARADAY. — 5. Der Chlorkohlenstoffdampf, über glühenden Baryt geleitet, erzeugt unter lebhafter Feuerentwicklung Chlorbaryum, Kohlensäure [kohlensauren Baryt?] und wenig Kohle. FARADAY. — 6. Mit trocknem Chlorgas der Sonne ausgesetzt, verwandelt er sich in C^4Cl^6, FARADAY; aber unter einer Schicht Wasser bildet er neben diesem zugleich wässrige Trichloressigsäure. KOLBE (IV, 901). So lässt sich also der Schwefelkohlenstoff, CS^2, durch Chlor in der Glühhitze in C^2Cl^4 verwandeln; dieses durch Glühen in C^4Cl^4; dieses durch Chlor und Wasser in Trichloressigsäure, und diese durch Kaliumamalgam in Essigsäure; also Essigsäure aus Schwefelkohlenstoff. KOLBE.

Der Einfach-Chlorkohlenstoff ist unzersetzbar durch Salpeter-, Schwefel- und Salz-Säure, und ist auch nicht darin löslich. FARADAY.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, wässrigen Säuren und wässrigen Alkalien. FARADAY.

Er löst bei Mittelwärme *Iod* mit schön rother Farbe, ohne weitere Veränderung. FARADAY.

Er erstarrt mit *Brom* im Sonnenlichte in einigen Augenblicken zu der krystallischen Verbindung C^4Cl^4,Br^2. MALAGUTI.

Er verschluckt reichlich *Chlorgas* unter gelber Färbung; diese lose Verbindung geht nicht im Tageslichte, aber im Sonnenlichte unter Entfärbung in die innige krystallische, C^4Cl^6, über. FARADAY.

Er löst sich in *Weingeist, Aether* und *flüchtigen* und *fetten Oelen.* FARADAY.

Perchlorvinäther. $C^4Cl^5O = C^4Cl^4,ClO = C^4Cl^3O,Cl^2$.

REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 71, 392; auch *Ann. Pharm.* 33, 27; auch *J. pr. Chem.* 19, 268.

MALAGUTI. *Compt. rend.* 19, 577 und 21, 749. — *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 5; Ausz. *Ann. Pharm.* 56, 268; Ausz. *J. pr. Chem.* 37, 414.

Chloräther, Perchloräther, Chlorure de Chloroxéthose, MALAGUTI; *Oxalaciquinquechlorid*, BERZELIUS. [Als C^4Cl^4,ClO genommen: *Nakavinok;* als C^4Cl^3O,Cl^2 genommen: *Kevinikan*]. — Von REGNAULT 1839 entdeckt.

Bildung. Bei längerem Einwirken des Chlors auf Vinäther in der Sonne (IV, 538).

Darstellung. Man leitet durch Aether, der durch wiederholtes Destilliren über Chlorcalcium von Wasser und Weingeist befreit wurde, in einem Kolben, der in den ersten 12 Stunden durch Umgebung mit Wasser auf Mittelwärme erhalten wird (bei zu starker Abkühlung entweicht nicht der zugleich gebildete Chlorvinafer, und es mischen sich dann dessen durch Chlor substituirten Producte dem Chlorvinäther bei), dann herausgenommen und dem Sonnenlicht dargeboten wird, fortwährend trocknes Chlorgas. Die gelbe Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit viele Krystalle des Perchloräthers ab, und noch mehr beim nachherigen Erkälten; die davon abgegossene Mutterlauge, in mit trocknem Chlorgas gefüllten Flaschen der Sonne dargeboten, liefert noch mehr Krystalle. Alle diese Krystalle werden zwischen Papier ausgedrückt und in kochendem Weingeist gelöst, welcher beim Erkalten zuerst Oeltropfen absetzt, bei weiterem Erkalten erhärtend, hierauf Krystallblättchen des reinen Perchloräthers. REGNAULT.

Eigenschaften. Krystallblättchen, denen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs sehr ähnlich. Schmilzt bei 69°. REGNAULT. Regelmäfsige Oktaeder, von 1,900 spec. Gew. bei 14,5°. MALAGUTI. Bis zu 280° erhitzt, wobei noch kein Sieden eintritt, erstarrt er beim Entfernen vom Feuer erst nach einigen Stunden, wohl weil er durch die Hitze vorübergehend in einen andern isomeren Zustand übergeführt wurde. Riecht nach Anderthalb-Chlorkohlenstoff und nach Chloral. REGNAULT.

			REGNAULT
4 C	24	11,48	11,61
5 Cl	177	84,69	84,41
O	8	3,83	3,98
C^4Cl^5O	209	100,00	100,00

Die rationelle Formel ist wahrscheinlich C^4Cl^3O,Cl^2; denn die Verbindung lässt sich aus C^4Cl^3O beim Einwirken von Chlorgas und Sonnenlicht darstellen. MALAGUTI.

Zersetzungen. 1. Der Aether zerfällt bei 300° unter Kochen völlig in Chloraldehyd und Anderthalb-Chlorkohlenstoff, welche als erstickend riechende Flüssigkeit und als krystallisches Product übergehen; der Rückstand bleibt bis auf die letzte Spur farblos. MALAGUTI. $2C^4Cl^5O = C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^6$. Bei dieser Destillation liefern 100 Th. Aether 56,54 Th. Anderthalb-Chlorkohlenstoff. MALAGUTI. Die Rechnung (2 . 209 : 236,4 = 100 : x) gibt 56,56, also fast genau dasselbe. — Trocknes Chlorgas wirkt selbst bei 100° in einigen Stunden nicht ein; auch Salpetersäure und Salzsäure sind ohne Wirkung. — 2. Vitriolöl wirkt beim Erwärmen sehr langsam ein; bei 240° entwickelt es unter Kochen zuerst Chloraldehyd, hierauf scharfe, Nebel erzeugende Dämpfe, ohne Zweifel von Chloraldehyd, Salzsäure und wasserfreier Schwefelsäure, welche, in Wasser geleitet, Chloressigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure liefern; der in der Retorte unzersetzt gebliebene Aether er-

starrt beim Erkalten nach einiger Zeit. MALAGUTI. $C^4Cl^5O + HO,SO^3 = C^4Cl^4O^2 + HCl + SO^3$. — 3. Ammoniakgas wirkt weder auf den in Weingeist gelösten Perchlorvinäther, noch auf den geschmolzenen, wenn man ihn nicht bis zur Chloraldehyd-Bildung erhitzt, in welchem Falle dieses mit dem Ammoniak Chloracetamid und Salmiak erzeugt. MALAGUTI. — 4. Mit weingeistigem Kali destillirt, liefert der Aether ein flüssiges Product. REGNAULT. Die Zersetzung ist wegen der Gegenwart des Weingeists verwickelt. Auch bei längerem Kochen geht blofs reiner Weingeist über; der Rückstand hat nur wenig Chlorkalium abgesetzt, liefert beim Erkalten Krystalle des unzersetzten Perchlorvinäthers, und die Mutterlauge hält etwas ameisensaures Kali. Vielleicht ging ein Theil des Aethers erst in Chloressigsäure, dann in Chloroform, dann in Ameisensäure über. MALAGUTI. — 5. Weingeistiges Einfach-Schwefelkalium zersetzt den Aether beim Erhitzen in Chloroxäthos, Chlorkalium und Schwefel. $C^4Cl^5O + 2KS = C^4Cl^3O + 2KCl + 2S$. — 5 Th. des Aethers, mit der weingeistigen Lösung von 3 Th. Schwefelkalium erwärmt, bewirken Trübung durch Chlorkalium, sobald die Lösung beginnt; beim Kochen setzt die Flüssigkeit unter dunkelbraunrother Färbung mehr Chlorkalium ab, und über Nacht hat sich dieser Absatz vermehrt und mit Schwefelblättchen bedeckt, und die davon abgegossene Flüssigkeit lässt bei Wasserzusatz das ölige C^4Cl^3O fallen. MALAGUTI. — 6. Kalium wirkt bei mehreren Graden unter 300° nicht ein; aber nahe bei dieser Temperatur bewirkt es, selbst bei kleinen Mengen, eine heftige Verpuffung. MALAGUTI.

Chloraldehyd. C^4Cl^4,O^2.

MALAGUTI. *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 5; Ausz. *Compt. rend.* 19, 577; auch *J. pr. Chem.* 37, 414. — *Compt. rend.* 21, 445.
CLOEZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 309.

Aldehyde chloré [Nevinok]. — Von MALAGUTI 1844 entdeckt.

Bildung. 1. Wenn man in der Sonne des Sommers trocknes Chlorgas durch trocknen Vinäther leitet, so entsteht oft, statt des Perchlorvinäthers, Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd (IV, 538). — Auch zerfällt der Perchlorvinäther bei seiner Destillation in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd. MALAGUTI. — 2. Der Perchloressigvinester, $C^8Cl^8O^4$, wiederholt durch eine auf 400° erhitzte, und mit Glasstücken gefüllte Röhre geleitet, verwandelt sich in Chloraldehyd. MALAGUTI. $C^8Cl^8O^4 = 2C^4Cl^4O^2$. — Schon beim Leiten von trocknem Chlorgas durch trocknen Essigvinester erst im Tageslichte, dann im Sonnenlichte, entsteht neben dem Septichloressigvinester, $C^8HCl^7O^4$, auch Chloraldehyd. CLOEZ.

Darstellung. Man leitet, nach REGNAULT's Weise den Perchlorvinäther zu bereiten, durch mittelst mehrmaliger Destillation über Chlorcalcium von Weingeist und Wasser befreiten und mittelst Umgebung mit kaltem Wasser kühl gehaltenen Aether im Schatten 12 Stunden lang Chlorgas, entfernt hierauf das kalte Wasser, lässt die Sonne einwirken, und fährt mit dem Durchleiten des Chlors fort, so lange dieses noch einwirkt. Entweder entsteht hierbei Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd oder Perchlorvinäther. In ersterem Falle destillirt man wiederholt theilweise, so dass der fixere Anderthalb-Chlorkohlenstoff immer vollständiger zurückbleibt, bis sich das Destillat ganz klar in Wasser löst. War Perchlorvinäther gebildet worden, so wird dieser

durch Destillation in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd zersetzt, welche man wie oben durch wiederholte Destillation trennt. MALAGUTI.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von 1,603 spec. Gew. bei 18°. Siedet bei 118°; Dampfdichte = 6,32. Gibt an der Luft weifse unerträglich erstickend riechende Nebel, erzeugt auf der Zunge zuerst Trockenheit, dann einen weifsen Fleck; färbt die Oberhaut weifs und ätzt in der Länge. Röthet Lackmus erst nach einigen Augenblicken.

			MALAGUTI		Maafs	Dichte
4 C	24	13,22	12,78	C-Dampf	4	1,6640
4 Cl	141,6	77,97	77,92	Cl-Gas	4	9,8172
2 O	16	8,81	9,30	O-Gas	1	1,1093
$C^4Cl^4O^2$	181,6	100,00	100,00	Cl-Aldehyd-Dampf	2	12,5905
					1	6,2952

Zersetzungen. 1. Das Chloraldehyd sinkt in Wasser nieder, und löst sich dann darin zu Salzsäure und Trichloressigsäure auf. Ebenso bildet es mit wässrigen fixen Alkalien Chlormetall und trichloressigsaures Alkali. MALAGUTI. $C^4Cl^4O^2 + 2HO = C^4Cl^3HO^4 + HCl$. — 2. Mit gasförmigem Ammoniak erstarrt es unter Wärmeentwicklung sogleich zu einem Gemenge von Chloracetamid und Salmiak, durch Aether, welcher blofs das Chloracetamid löst, zu scheiden. Dieselben Producte liefert wässriges Ammoniak. MALAGUTI. $C^4Cl^4O^2 + 2NH^3 = C^4NH^2Cl^3O^2 + NH^4Cl$. — 3. Mit Phosphorwasserstoffgas liefert es eine dem Chloracetamid entsprechende Verbindung (Chloracethyphid) nebst Salzsäure. CLOEZ. $C^4Cl^4O^2 + PH^3 = C^4PH^2Cl^3O^2 + HCl$. — 4. Es erhitzt sich mit wenig Weingeist bis zum Aufkochen; fügt man das Chloraldehyd allmälig zu überschüssigem Weingeist, so ist die Wärmeentwicklung gelinder, und es entsteht, neben Salzsäure, Trichloressigvinester, durch Wasser als ein Oel fällbar. MALAGUTI. $C^4Cl^4O^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^5Cl^3O^4 + HCl$.

Brom-Chlorkohlenstoff. C^4Cl^4,Br^2.

MALAGUTI. (1844.) *Compt. rend.* 19, 579; auch *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 14.

Bromure de Chloréthose [Mevinok].

Einfach-Chlorkohlenstoff mit Brom dem Sonnenlichte dargeboten, erstarrt in einigen Augenblicken zu einer Krystallmasse, welche man durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

Die Krystalle gleichen denen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs, zeigen bei 21° 2,3 spec. Gew., schmecken schwach gewürzhaft, fangen bei 100° zu verdunsten an, zersetzen sich bei ungefähr 200° in Brom und Einfach-Chlorkohlenstoff, und bei der Behandlung mit Einfach-Schwefelkalium in Bromkalium und Einfach-Chlorkohlenstoff. MALAGUTI. $C^4Cl^4Br^2 + 2KS = C^4Cl^4 + 2KBr + 2S$.

Berechnung nach MALAGUTI		
4 C	24	7,37
4 Cl	141,6	43,49
2 Br	160	49,14
$C^4Cl^4Br^2$	325,6	100,00

Anderthalb-Chlorkohlenstoff. $C^4Cl^6 = C^4Cl^4,Cl^2$.

FARADAY. In der bei Einfach-Chlorkohlenstoff (IV, 906) erwähnten Abhandlung.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 69, 165. — 71, 371; auch *Ann. Pharm.* 33, 323; auch *J. pr. Chem.* 19, 206.

Kohlensuperchlorür, *Perchloride de Carbone*, *Chlorure de Chloréthose* LAURENT *[Kevinok]*. — Von FARADAY 1821 entdeckt.

Bildung. 1. Beim Einwirken überschüssigen Chlorgases auf Einfach-Chlorkohlenstoff im Sonnenlichte. FARADAY. $C^4Cl^4 + Cl^2 = C^4Cl^4,Cl^2$.

2. Beim Einwirken desselben auf Chlorvine im Sonnenlichte, oder langsamer im Tageslichte, FARADAY, oder in der Wärme, LIEBIG. $C^4H^4,Cl^2 + 8Cl = C^4Cl^6 + 4HCl$.

3. Beim Einwirken desselben auf Chlorvinafer, erst im Schatten, dann in der Sonne. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 64, 328; auch *J. pr. Chem.* 11, 423). $C^4H^5Cl + 10Cl = C^4Cl^6 + 5HCl$. Eben so beim Einwirken auf Bi-, Tri- und Quadri-Chlorvinafer. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 165).

Bei der abwechslungsweisen Behandlung des Chlorvine mit weingeistigem Kali, welches jedesmal 1 At. Chlorkalium und 1 At. Wasser erzeugt, dann mit Chlor, von welchem jedesmal 2 At. aufgenommen werden, dann wieder mit weingeistigem Kali, dann wieder mit Chlor u. s. f. geht das Chlorvine durch folgende Stufen am Ende in C^4Cl^6 über:

$$C^4H^4Cl^2 + KO = KCl + HO + C^4H^3Cl. \quad — \quad C^4H^3Cl + Cl^2 = C^4H^3Cl^3$$
$$C^4H^3Cl^3 + KO = KCl + HO + C^4H^2Cl^2. \quad — \quad C^4H^2Cl^2 + Cl^2 = C^4H^2Cl^4$$
$$C^4H^2Cl^4 + KO = KCl + HO + C^4HCl^3. \quad — \quad C^4HCl^3 + Cl^2 = C^4HCl^5$$
$$C^4H\,Cl^5 + KO = KCl + HO + C^4Cl^4. \quad — \quad C^4Cl^4 + Cl^2 = C^4Cl^6$$

Von diesen Verbindungen ist bloſs C^4HCl^3 nicht genau bekannt. vgl. REGNAULT (*Ann Chim. Phys.* 69, 151; auch *J. pr. Chem.* 18, 80).

Ebenso liefert der Chlorvinafer, C^4H^5Cl, bei seiner Umwandlung durch Chlor, immer unter Substitution von je 1 At. H durch 1 At. Cl, die, mit den aus dem Chlorvine erhaltenen isomeren, Verbindungen: $C^4H^4Cl^2$; $C^4H^3Cl^3$; $C^4H^2Cl^4$; und C^4HCl^5; und endlich geht er ebenfalls in C^4Cl^6 über, welches mit dem C^4Cl^6 aus dem Chlorvine ganz einerlei ist. REGNAULT.

4. Beim Einwirken des Chlors auf Schwefligvinester in der Sonne. EBELMEN u. BOUQUET (*N. Ann. Chim. Phys.* 17, 69).

5. Aether wird durch überschüssiges Chlor in der Sonne bald in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd, bald in Perchlorvinäther verwandelt (IV, 538), welcher aber bei der Destillation ebenfalls in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd zerfällt. REGNAULT, MALAGUTI.

Darstellung. 1. Man setzt das Chlorvine in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte aus, unter öfterem Zufügen von wenig Wasser, um das erzeugte salzsaure Gas zu absorbiren, und unter öfterem Erneuern des Chlorgases, so lange sich dieses noch verändert, wäscht hierauf die gebildeten Krystalle zur Entfernung der meisten Salzsäure mit Wasser, presst sie zwischen Papier aus, erhitzt sie zum Sublimiren, löst das Sublimat in Weingeist, fällt es daraus durch kalihaltendes Wasser, zur Entfernung der letzten Spuren von Salzsäure, wäscht mit Wasser, presst zwischen Flieſspapier aus, und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. FARADAY. — Auch kann man durch das nahe bis zum Siedpunct erhitzte Chlorvine fortwährend Chlorgas leiten, so lange sich noch Salzsäure bildet, wodurch jedoch immer nur der gröſsere Theil des Chlorvine, nie alles, in Anderthalb-Chlor-

kohlenstoff verwandelt wird, welcher bei künstlichem Erkälten gröfstentheils herauskrystallirt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 1, 219).

2. Man bringt in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche etwas Chlorvinafer, stellt sie 24 Stunden lang in den Schatteu, erneuert das Chlorgas und lässt jetzt die Sonne einwirken; gleich im Anfang der Arbeit würde diese eine Explosion veranlassen. LAURENT. — Oder vortheilhafter: Man erhitzt Weingeist mit concentrirter Salzsäure, leitet den entwickelten Chlorvinafer-Dampf zur Reinigung durch Wasser und durch Vitriolöl, und lässt ihn in einer Flasche unter Einwirkung der Sonne im Sommer mit Chlorgas zusammentreten. REGNAULT.

3. Man zersetzt den Perchlorvinäther durch Destillation in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd, und behandelt das Destillat wiederholt mit Wasser, welches das Chloraldehyd in zersetzter Gestalt aufnimmt, und den Chlorkohlenstoff zurücklässt. MALAGUTI (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 6 u. 14).

Eigenschaften. Wasserhelle Krystalle, öfters dendritisch vereinigt. FARADAY. Gerade rhombische Säulen des 2- und 2gliedrigen Systems. (*Fig.* 65, mit p-Fläche) u : a = 122°; u' : t = 119°; p : i = 119° 40'; i : t = 150° 20'; ohne Blätterdurchgang. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 364) u : t = 119° 30'; i : t = 150° 30'. LAURENT (*Rev. scient.* 9, 33. — Lichtbrechende Kraft = 1,5767; spec. Gew. ungefähr = 2,00; von der Härte des Zuckers, leicht zu pulvern, und dann dem gestofsenen Zucker gleichend. Leitet nicht die Elektricität. Schmilzt bei 160°, und siedet bei 182°, sich krystallisch sublimirend; verdunstet jedoch an der Luft schon bei Mittelwärme. FARADAY. Dampfdichte = 8,157 REGNAULT. Riecht stark gewürzhaft, campherartig; schmeckt kaum merklich. FARADAY.

			REGNAULT 2)	RICHARDSON	MALAGUTI 3)
4 C	24	10,15	10,15	10,42	10,00
6 Cl	212,4	89,85			90,11
C^4Cl^6	236,4	100,00			100,11

Schon FARADAY fand in der Verbindung auf 2 At. C 3 At. Cl.

Zersetzungen. 1. Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff zerfällt bei wiederholter Destillation oder bei einmaligem Leiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre in Einfach-Chlorkohlenstoff und Chlorgas, von welchem ein Theil vom ersteren mit gelber Farbe absorbirt wird. FARADAY. — 2. In der Weingeistflamme verbrennt er mit rother Flamme, unter Bildung von Salzsäure, aber beim Entfernen der Flamme erlischt er. In Sauerstoffgas lässt er sich für sich entzünden, und brennt bisweilen mit Glanz. Sein mit Sauerstoffgas gemengter Dampf wird selbst bei 200° durch elektrische Funken nicht entzündet; aber in einer glühenden Röhre zerfällt das Gemenge in kohlensaures, Kohlenoxyd- und Phosgen-Gas. FARADAY.

3. Es schmilzt bei mäfsiger Wärme mit Iod zusammen, und tritt bei stärkerer 2 At. Chlor daran ab, so dass Einfach-Chlorkohlenstoff und Chloriod entsteht. Aehnlich wirken Schwefel und Phosphor. FARADAY. — 4. Sein mit Wasserstoffgas gemengter Dampf wird selbst bei 200° durch den elektrischen Funken nicht entzündet, aber beim Leiten durch eine glühende Röhre bildet er, unter

Absatz von Kohle, salzsaures Gas. FARADAY —. 5. Fast alle Metalle, in seinem Dampf erhitzt, verwandeln sich, das Kalium unter glänzender Verbrennung, in Chlormetalle, unter Abscheidung der Kohle. FARADAY.

6. Der Dampf, über glühenden Baryt, Strontian oder Kalk (Bittererde ist ohne Wirkung) geleitet, bildet unter Feuerentwicklung und Absatz von Kohle Chlormetall und kohlensaures Alkali; mit erhitztem Bleioxyd bildet er Chlormetall, kohlensaures und Kohlenoxydgas; mit Zinkoxyd aufserdem bisweilen Phosgengas; und mit Zinnoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd blofs Chlormetall und kohlensaures Gas. FARADAY. — 7. Mit weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium entwickelt der Anderthalb-Chlorkohlenstoff schon bei schwachem Erwärmen mit Heftigkeit Hydrothiongas und scheidet Chlorkalium aus, liefert dann bei der Destillation ein Gemisch aus Weingeist und Einfach-Chlorkohlenstoff, und lässt einen Rückstand, aus Chlorkalium und einem braunen Körper bestehend. REGNAULT (die Gleichung: IV, 906). — Wasser zieht aus dem Rückstand das Chlorkalium aus, jedoch mit brauner Färbung, und Salzsäure fällt daraus unter Entfärbung wenig braune, klebrige, sehr stinkende Materie; das nicht vom Wasser Gelöste ist eine auch in Weingeist unlösliche dunkelbraune Substanz, die sich bei der Destillation wie ein Gemenge von Schwefel und Kohle verhält. Dieses sind wohl von zu weit vorgeschrittener Zersetzung herrührende secundäre Zersetzungsproducte. Weingeistiges Einfach-Schwefelkalium verhält sich ganz wie Hydrothionschwefelkalium, nur gibt ein Ueberschuss des ersteren beim Erhitzen andere, sehr verwickelte Producte. REGNAULT.

8. Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff absorbirt in der Kälte kein Ammoniakgas, wird aber in der Hitze dadurch zersetzt. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 70, 270).

Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff zeigt keine Zersetzung beim Erhitzen mit Kohle, Salpetersäure, Schwefelsäure, wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron, und seine Lösungen in Salpetersäure oder Weingeist fällen nicht das salpetersaure Silberoxyd. FARADAY.

Verbindungen. Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff löst sich höchst wenig in *Wasser,* und nicht reichlicher in wässrigen Alkalien. FARADAY.

Er löst sich in kochender *Salpetersäure,* und scheidet sich daraus einem Theile nach beim Erkalten, einem andern nach bei Wasserzusatz aus. FARADAY.

Er löst sich in *Weingeist,* daraus durch Wasser fällbar, noch reichlicher in *Aether;* aufserdem in *flüchtigen* und *fetten Oelen.* FARADAY.

ε. Sauerstoffchlorkern. C^4Cl^3O.

Chloroxäthos. C^4Cl^3O.

MALAGUTI (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 19; Ausz. *Compt. rend.* 19, 579.

Chloroxéthose [Vinikan].

Bildung. Aus Perchlorvinäther und Einfach-Schwefelkalium (IV, 909).

Darstellung. Man kocht 16 Th. Perchlorvinäther mit einer Lö-

sung von 50 Th. Einfach-Schwefelkalium in 200 Th. 95procentigem Weingeist, bis sich der Aether gelöst hat, decanthirt am folgenden Tage die Flüssigkeit von dem abgesetzten Chlorkalium, verdünnt sie mit Wasser, und erhitzt das nach längerem Stehen niedergesunkene Oel, welches noch unzersetzten Perchlorvinäther hält, nochmals mit der Lösung von 25 Th. Einfach-Schwefelkalium in 100 Th. Weingeist, fällt es wiederum durch Wasser, befreit es endlich vom beigemischten Schwefel durch Kochen mit wässrigem Kali und von einer beigemischten knoblauchartig riechenden Materie durch Kochen mit Salpetersäure, wäscht es dann mit vielem Wasser, trocknet es im Vacuum, rectificirt es 2 bis 3 Mal, und wäscht und trocknet es wieder. Es lässt sich am besten unter Wasser aufbewahren.

Eigenschaften. Wasserhelles Oel von 1,652 spec. Gew. bei 21°. Kocht bei 210°. Färbt sich zwar dabei und lässt einen geringen schwarzen Rückstand, doch ist das Destillat nach dem Waschen reines Chloroxäthos. Riecht sehr angenehm, der Blüthe von *Spiraea Ulmaria* ähnlich.

			MALAGUTI
4 C	24	17,37	17,18
3 Cl	106,2	76,84	76,63
O	8	5,79	6,19
C^4Cl^3O	138,2	100,00	100,00

Zersetzungen. Das Chloroxäthos verliert beim Aufbewahren in lufthaltigen Gefäfsen seinen angenehmen Geruch, und wird sauer und rauchend. — Es wird durch heifse Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unter Bildung von Kohlensäure zersetzt. — Schwache Salpetersäure sowie Alkalien wirken nicht ein.

In trockenem Chlorgas dem Sonnenlichte dargeboten, bildet es in einigen Tagen Krystalle, und erstarrt nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors völlig zu Perchlorvinäther. Bei Gegenwart von Wasser entsteht neben Perchlorvinäther und etwas Anderthalb-Chlorkohlenstoff zugleich Trichloressigsäure und Salzsäure, sofern der Perchlorvinäther im Moment seiner Bildung durch das Wasser in die 2 letzteren Producte zersetzt wird. $C^4Cl^5O + 3HO = C^4Cl^3HO^4 + 2HCl$.

Ebenso nimmt das Chloroxäthos in der Sonne allmälig 2 At. Brom auf, um die krystallische Verbindung C^4Cl^3O,Br^2 zu bilden.

Das Chloroxäthos löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether. MALAGUTI.

Brom-Chloroxäthos. C^4Cl^3O,Br^2.

MALAGUTI (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 25; Ausz. *Compt. rend.* 19, 579.

Bromure de Chloroxéthose [Mevinikan].

Das Chloroxäthos, in Berührung mit Brom der Sonne dargeboten, erstarrt in einigen Tagen krystallisch. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man Krystalle ganz von der Form des Anderthalb-Chlorkohlenstoffes, und von 2,5 spec. Gew. bei 18°, welche bei 96° schmelzen und sich bei 180° in Brom und Chloroxäthos zersetzen, welche mit weingeistigem Einfach-Schwefelkalium Bromkalium und Chloroxäthos liefern, und welche auch in den übrigen

chemischen Verhältnissen die gröfste Aehnlichkeit mit dem Perchlorvinäther, C^4Cl^3O,Cl^2, haben. MALAGUTI.

			MALAGUTI
4 C	24	8,05	7,99
3 Cl	106,2	35,61	
2 Br	160	53,66	
O	8	2,68	
$C^4Cl^3Br^2O$	298,2	100,00	

100 Th. der Verbindung liefern 270 Th. Chlorsilber + Bromsilber. MALAGUTI.

ζ. Phosphorchlorkern. $C^4(PH^2)Cl^3$.

Chloracethyphid. $C^4PH^2Cl^3O^2 = C^4(PH^2)Cl^3,O^2$.

CLOEZ (1846). *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 309.

Entsteht beim Durchleiten von Phosphorwasserstoffgas durch Chloraldehyd, unter Entwicklung von salzsaurem Gas. $C^4Cl^4O^2 + PH^3 = C^4PH^2Cl^3O^2 + HCl$. Ebenso beim Durchleiten durch Perchlorameisenvinester, wobei zugleich Phosgengas gebildet wird. $C^6Cl^6O^4 + PH^3 = C^4PH^2Cl^3O^2 + 2CClO + HCl$.

Weifse lockere kleine Krystallschuppen, von schwach knoblauchartigem Geruch und bitterlichem Geschmack.

Lässt beim Erhitzen an der Luft mit Kohle gemengte Phosphorsäure.

Löst sich nicht in Wasser, und wenig in Holzgeist, Weingeist und Aether. CLOEZ.

η. Sulfochlorkern. C^4ClH^2S.

Sulfochlorvinäther. $C^4H^3ClSO = C^4ClH^2S,HO = C^4OSClH,H^2$.

MALAGUTI (1839). *Ann. Chim. Phys.* 70, 354; auch *Ann. Pharm.* 32, 29.

Ether chlorosulfuré.

Darstellung (IV, 879).

Gelbliche, fettig anzufühlende übelriechende Krystallschuppen, bei 70 bis 72° schmelzend, beim Erkalten zu einer weichen blättrigen Krystallmasse erstarrend.

Wird durch weingeistiges Kali in Schwefelkalium, Chlorkalium und essigsaures Kali zersetzt. $C^4H^3ClSO + 3KO = KS + KCl + C^4H^3KO^4$.

Löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether. MALAGUTI.

			MALAGUTI
4 C	24	27,78	27,58
3 H	3	3,47	3,59
Cl	35,4	40,97	41,11
S	16	18,52	18,90
O	8	9,26	8,82
C^4H^3ClSO	86,4	100,00	100,00

Gepaarte Verbindungen der Chlorkerne.

Bichlorkohlenvinester. $C^5Cl^2H^3O^3 = C^4Cl^2H^3O,CO^2$.

CAHOURS (1843). *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 203; auch *Ann. Pharm.* 47, 293; auch *J. pr. Chem.* 30, 242.

Doppeltchlorkohlensäureäther, Ether carbonique bichloruré.

Man sättigt im Tageslichte mit trocknem Chlorgas den Kohlenvinester, C^4H^5O,CO^2, welcher im späteren Verlaufe der Arbeit auf dem Wasserbade auf 70 bis 80° warm erhalten wird, und verjagt, wenn das Chlor nicht mehr einwirkt, dessen Ueberschuss bei 70 bis 75° durch einen Strom von kohlensaurem Gas.

Farblose Flüssigkeit, viel schwerer als Wasser, von süfsem, eigenthümlichen Geruche.

Zersetzt sich beim Kochen. Wird durch Chlor im Tageslichte selbst in 4 Wochen nicht verändert, geht aber damit im Sonnenlichte in Perchlorkohlenvinester und Salzsäure über. $C^5Cl^2H^3O^3 + 6Cl = C^5Cl^5O^3 + 3HCl$.

Löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist. CAHOURS.

			CAHOURS
5C	30	23,47	23,34
3H	3	2,35	2,41
2Cl	70,8	55,40	55,48
3O	24	18,78	18,77
$C^5Cl^2H^3O^3$	127,8	100,00	100,00

Perchlorkohlenvinester. $C^5Cl^5O^3 = C^4Cl^5O,CO^2$.

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 203; auch *Ann. Pharm.* 47, 294; auch *J. pr. Chem.* 30, 243.
MALAGUTI. *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 30; Ausz. *J. pr. Chem.* 37, 426.

Ueberchlorkohlensäureäther, Ether carbonique perchloruré, Ether chlorocarbonique. — Von CAHOURS 1844 entdeckt.

Darstellung. Man leitet in der Sonne trocknes Chlorgas fortwährend durch Bichlorkohlenvinester, bis nach 2 bis 3 Tagen Alles zu einer Krystallmasse erstarrt, presst diese schnell zwischen Papier aus, wäscht sie schnell mit wenig Aether, presst sie wieder zwischen Papier aus, und trocknet sie im Vacuum. CAHOURS. Die Reinigung des Esters durch Krystallisirenlassen aus Weingeist oder Aether geht nicht an, weil er sich dabei theilweise zersetzt, und zu einer zähen Masse wird. CAHOURS.

Eigenschaften. Schneeweifse kleine Nadeln, beim Erwärmen schmelzend, und beim Erkalten wieder krystallisch erstarrend. CAHOURS. Schmilzt zwischen 85 und 86°, und erstarrt dann zwischen 65 und 63°. MALAGUTI. Von schwachem Geruch. CAHOURS.

			CAHOURS
5 C	30	12,99	13,19
5 Cl	177	76,62	76,69
3 O	24	10,39	9,91
H			0,21
$C^5Cl^5O^3$	231	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bei der Destillation geht ein Theil des Esters unzersetzt über, der andere in Gestalt von kohlensaurem Gas, Chlor-

aldehyd und Anderthalb-Chlorkohlenstoff. MALAGUTI. $2C^5Cl^5O^3 = 2CO^2 + C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^6$.

2. Beim Erhitzen von 1 Th. Ester mit 4 Th. Kalihydrat und 12 Th. Wasser stellt sich erst bei anfangendem Kochen eine heftige Einwirkung ein, welche dann fortdauert, bis aller Ester verschwunden und in Chlorkalium, kohlensaures Kali und ameisensaures Kali zersetzt ist. MALAGUTI. $C^5Cl^5O^3 + 9KO + HO = 5KCl + 3(KO,CO^2) + C^2HKO^4$. Bei Anwendung von nur halb so viel Kalihydrat geht selbst beim Kochen die Zersetzung nur langsam vor sich, und wenn der Ester zur Hälfte verschwunden ist, so finden sich in der Flüssigkeit dieselben Producte. MALAGUTI.

3. Der Ester, einem Strome trocknen Ammoniakgases bei Mittelwärme ausgesetzt, absorbirt dasselbe unter Warm- und Weich-Werden; wird er nach der Sättigung mit Ammoniak von aufsen erwärmt, so erhitzt er sich stark, entwickelt einen reichlichen sehr dicken Nebel, aber keine Spur Wasser, und erhärtet zu einer braunen Masse, welche aus Chlorcarbäthamid, Salmiak, einem andern Ammoniaksalze [chlorcarbäthamsaurem Ammoniak ?] und wenig schwarzem Paracyan-artigem Pulver besteht. MALAGUTI. — Vinäther lässt den Salmiak mit dem Paracyan ungelöst, und scheidet beim Abdampfen das Chlorcarbäthamid aus, während das andere Ammoniaksalz in der Mutterlauge bleibt. Beim Abdampfen der Mutterlauge und Erkälten erhält man dieses Salz als eine weifse, fasrige, leicht schmelzbare, sehr bittere und sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Masse, welche mit kaltem Kali Ammoniak entwickelt, und, wiewohl sie Chlor hält, nach dem Lösen in Essigsäurehaltendem Wasser nicht die Silberlösung fällt. MALAGUTI. — [Das Chlorcarbäthamid ist wegen seiner noch zweifelhaften Zusammensetzung (IV, 918) nur anhangsweise beschrieben. — Nimmt man an, dass die wesentlichen Zersetzungsproducte Salmiak, Chlorcarbäthamid und chlorcarbäthamsaures Ammoniak sind, und gibt man letzteren die von GERHARDT vorgeschlagenen Formeln, so ist die Gleichung vielleicht: $6C^5Cl^5O^3 + 20NH^3 = 2C^{10}N^3H^6Cl^7O^4 + C^{10}N^3H^{12}Cl^7O^{10} + 9NH^4Cl + 2N$. Hiernach müsste sich dabei Stickgasentwickeln].

Wirft man den Perchlorkohlenvinester nach und nach in wässriges Ammoniak, so bildet sich unter heftigem Zischen, wie durch ein glühendes Eisen, und unter starker Erhitzung ein dünnes krystallisches Magma, welches auf dem Filter das Chlorcarbäthamid lässt; das braune Filtrat, abgedampft und mit Aether ausgezogen, zerfällt in ungelöst bleibenden Salmiak, kohlensaures Ammoniak, ameisensaures Ammoniak und braune Materie und in sich lösendes chlorcarbäthamsaures Ammoniak (IV, 919). MALAGUTI. Also wirkt das wässrige Ammoniak nicht blofs Amid-bildend, wie das Ammoniakgas, sondern zugleich Kohlensäure- und Ameisensäure-bildend, wie das Kali. MALAGUTI.

4. Der Ester löst sich in Weingeist unter einer nur wenige Grade betragenden Temperaturerhöhung zu einer sehr sauren, selbst rauchenden Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein schweres, gewürzhaft riechendes und schmeckendes öliges Gemisch von Kohlenvinester, Trichloressigvinester und unzersetztem Perchlorkohlenvinester fällt, während Salzsäure (nebst etwas Trichloressigsäure) gelöst bleibt. MALAGUTI. $C^5Cl^5O^3 + 2C^4H^6O^2 = C^5H^5O^3 + C^8H^5Cl^3O^4 + 2HCl$. — Die Zusammensetzung des durch Wasser gefällten Oels ergibt sich aus folgendem: Es löst sich beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak gröfstentheils unter starker Wärmeentwicklung. Die vom ungelöst bleibenden Oele, welches Kohlenvinester ist, decanthirte Lösung setzt allmälig unter Trübung Chloroform als ein Oel ab, während kohlensaures und salzsaures Ammoniak nebst chlor-

haltigen Ammoniaksalzen gelöst bleiben. Es wurde nämlich der Trichloressigvinester durch das Ammoniak nacheinander in Chloracetamid, trichloressigsaures Ammoniak, Chloroform und kohlensaures, salzsaures und ameisensaures Ammoniak verwandelt. — Ammoniakgas gibt mit dem Oele unter Wärmeentwicklung eine weifse feste Masse, welche, aufser einem Oel und Salmiak, auch Chlorcarbäthamid hält, wodurch die Anwesenheit von unzersetztem Perchlorkohlenvinester im Oele erwiesen wird. MALAGUTI.

Anhang zum Perchlorkohlenvinester.

1. Chlorcarbäthamid. $C^{10}N^3H^6Cl^7O^4 = C^{10}Ad^3Cl^7O^4$?

Chlorocarbéthamide. — *Bildung* (IV, 917). Auch entsteht es auf ähnliche Weise aus Chlorbernsteinvinester und Ammoniakgas.

Darstellung. Man sättigt in der Kälte Perchlorkohlenvinester mit trocknem Ammoniakgas, erwärmt die Masse behutsam, bis sie unter Entwicklung dicker Nebel zu einer braunen Masse erstarrt ist, presst diese zwischen Fliefspapier aus, zieht sie mit wasserfreiem Aether aus, und lässt das gelbe Filtrat freiwillig verdunsten, wobei das unreine Chlorcarbäthamid in gelblichen, lockern, fettigen Blättchen anschiefst. Man befreit diese durch Auspressen zwischen Papier von einer öligen Materie, löst in kochendem Wasser, entfärbt durch etwas Thierkohle, erkältet das Filtrat zum Krystallisiren und reinigt die erhaltenen weifsen Blättchen so lange durch Umkrystallisiren, bis sie rein süfs schmecken und ihren bittern Nachgeschmack verloren haben, wobei allerdings viel verloren geht. 100 Th. Perchlorkohlenvinester liefern 20 Th. rohes Chlorcarbäthamid, also noch viel weniger gereinigtes.

Eigenschaften. Weifse, fettig anzufühlende Krystallschuppen, welche bei 138 bis 140° schmelzen, sich bei 220° zu bräunen anfangen, bei 260° kochen und sich bei raschem Erhitzen unzersetzt in spiegelnden irisirenden Blättchen sublimiren.

Berechnung nach MALAGUTI			Berechnung nach GERHARDT		
10 C	60	15,79	10 C	60	15,47
3 N	42	11,06	3 N	42	10,83
6 H	6	1,58	6 H	6	1,55
7 Cl	247,8	65,25	7 Cl	247,8	63,90
3 O	24	6,32	4 O	32	8,25
	379,8	100,00		387,8	100,00

MALAGUTI geschmolzen aus Perchlorkohlenvinester	aus Chlorbernsteinvinester
15,41	15,30
10,82	10,50
1,65	1,59
64,97	65,23
7,15	7,38
100,00	100,00

[MALAGUTI's rohe Formel $C^{10}N^3H^6Cl^7O^3$ hält eine unpaare Atomzahl, GERHARDT (*N. J. Pharm.* 9, 303) schlägt daher die Formel $C^{10}N^3H^6Cl^7O^4$ vor.]

Das Chlorcarbäthamid entwickelt beim kalten Zusammenreiben mit Kalkhydrat kein Ammoniak, wohl aber beim Kochen mit Kalilauge. In wässrigem Ammoniak löst es sich allmälig, unter Bildung von krystallisirendem chlorcarbäthamsauren Ammoniak.

Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Vinäther. MALAGUTI (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 35 u. 73; Ausz. *J. pr. Chem.* 37, 426 u. 434).

2. Chlorcarbäthamsäure. $C^{10}NH^{6}Cl^{7}O^{10} = C^{10}AdH^{4}Cl^{7}O^{10}$?

Acide chlorcarbéthamique.

Nur in Gestalt des Ammoniaksalzes bekannt. Man erhält dieses durch Digestion von Chlorcarbäthamid mit wässrigem Ammoniak. Einige Tage nach vollendeter Lösung lässt man die Flüssigkeit im Vacuum über Vitriolöl verdunsten, und erhält das chlorcarbäthamsaure Ammoniak in weifsen, fett anzufühlenden, sehr bitter schmeckenden Schuppen, welche zwischen 35 und 37° schmelzen, und sich sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen.

Das Salz entwickelt beim Reiben mit Kalkhydrat viel Ammoniak. Wenn seine mit Barytwasser übersättigte wässrige Lösung bei 90° aufgehört hat, Ammoniak zu entwickeln, so entwickelt sie neues beim Sieden (in Folge von Zersetzung der, Amid haltenden, Säure), und reagirt jetzt mit Silberlösung auf Chlor. Die wässrige Lösung von 100 Th. krystallisirtem Salz liefert mit Zweifach-Chlorplatin eine Menge von Platinsalmiak, welches 8,5 Th. Ammoniak hält; also sind von den 3 At. N des Salzes 2 At. als Ammoniak vorhanden. Die Rechnung gibt blofs 7,7 bis 7,8 Th. Ammoniak, aber die freie Salzsäure im angewandten Zweifach-Chlorplatin verwandelte wahrscheinlich einen Theil des in der Chlorcarbäthamsäure enthaltenen Amids in Ammoniak. MALAGUTI (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 35; Ausz, *J. pr. Chem.* 37, 434).

Berechnung nach MALAGUTI			Berechnung nach GERHARDT			MALAGUTI Krystalle
10 C	60	13,83	10 C	60	13,58	13,49
3 N	42	9,68	3 N	42	9,50	9,72
12 H	12	2,77	12 H	12	2,72	2,88
7 Cl	247,8	57,12	7 Cl	247,8	56,09	56,82
9 O	72	16,60	10 O	80	18,11	17,09
	433,8	100,00		441,8	100,00	100,00

Nach MALAGUTI = $2NH^{4}O,C^{10}NH^{4}Cl^{7}O^{7}$, oder $2NH^{4}OC^{10}NH^{2}Cl^{4}O^{5} + 2Aq$. — Nach GERHARDT = $2NH^{3},C^{10}NH^{6}Cl^{7}O^{10}$ [= $2NH^{3},C^{10}AdH^{4}Cl^{7}O^{10}$; hiernach würde die Chlorcarbäthamsäure sein = $C^{10}AdCl^{7}H^{4}O^{4},O^{6}$ oder, falls das Salz 4 At. Wasser enthalten sollte = $C^{10}AdCl^{7},O^{6}$ oder $C^{10}NH^{2}Cl^{7},O^{6}$].

Chlorameisenvinester. $C^{6}H^{5}ClO^{4} = C^{4}ClH^{4}O,C^{2}HO^{3}$.

DUMAS (1833). *Ann. Chim. Phys.* 54, 226; auch *Ann. Pharm.* 10, 277.
CLOEZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 303.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 346; auch *J. pr. Chem.* 40, 427.

Chlorkohlenoxydäther, Ether oxychlorocarbonique, DUMAS, *Ether chloroformique,* CAHOURS.

Bildung und *Darstellung.* 1. 30 Gramme absoluter Weingeist, in eine Flasche gegossen, welche 15 Liter Phosgengas hält, bildet unter starker Wärmeentwicklung eine bernsteingelbe Flüssigkeit. Man lässt Luft in die Flasche, giefst die Flüssigkeit nach $^1/_4$ Stunde aus, schüttelt sie mit einem gleichen Maafse Wasser, stellt hin, zieht die unter der wässrigen Salzsäure befindliche Esterschicht mittelst eines Stechhebers heraus und rectificirt sie im Wasserbade über Chlorcalcium und Bleiglätte. DUMAS. $C^{4}H^{6}O^{2} + 2CClO = C^{6}H^{5}ClO^{4} + HCl$.

2. Man tröpfelt Perchlorameisenvinester, $C^{6}Cl^{6}O^{4}$, in Weingeist, mischt mit Wasser, und erhält in der Ruhe eine obere Schicht von wässriger Salzsäure und eine untere, welche ein Gemisch von Chlorameisenvinester und Trichloressigvinester ist, und bei der Destillation zuerst zwischen 95 und 100° den Chlorameisenvinester, dann bei stärkerer Hitze und gewechselter Vorlage den Trichloressigvinester übergehen lässt. CLOEZ. (Die Gleichung: IV, 923).

3. Man giefst zu Perchloroxalformester in einer grofsen, lose verschlossenen Flasche kleine Antheile von starkem Weingeist, so lange diese jedesmal Wärmeentwicklung und Aufbrausen von salzsaurem Gas verursachen, schüttelt das Gemisch nach dem Erkalten mit überschüssigem Wasser, wäscht das hierdurch niedergeschlagene heftig riechende ölige Gemisch von Chlorameisenvinester und Oxalvinester wiederholt mit Wasser, digerirt es dann 24 Stunden über Chlorcalcium, destillirt es in einer mit Thermometer versehenen Retorte, wobei der Siedpunct von 92° auf 190° steigt, sammelt das zuerst übergehende Destillat für sich und rectificirt es 1- bis 2mal, bis es einen stetigen Siedpunct zeigt. CAHOURS (Die Gleichung: IV, 873).

Eigenschaften. Wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 1,133 spec. Gew. bei 15°. Siedet bei 94° bei 0,773 M. Druck; Dampfdichte 3,823. Riecht, mit viel Luft gemengt, ziemlich angenehm, aber für sich sehr erstickend und reizt sehr zum Thränen. Neutral. DUMAS.

			DUMAS	CAHOURS		Maafs	Dichte
6 C	36	33,21	34,2	33,17	C-Dampf	6	2,4960
5 H	5	4,61	5,0	4,72	H-Gas	5	0,3465
Cl	35,4	32,66	30,7	32,32	Cl-Gas	1	2,4543
4 O	32	29,52	30,1	29,79	O-Gas	2	2,2186
$C^6H^5ClO^4$	108,4	100,00	100,0	100,00	Esterdampf	2	7,5154
						1	3,7577

Zersetzungen. 1. Der Ester brennt mit grüner Flamme, und fällt dann die Silberlösung. DUMAS. — 2. Er löst sich in Vitriolöl, und entwickelt bald viel salzsaures Gas, besonders beim Erwärmen; bei noch stärkerer Hitze entwickelt die Lösung unter Schwärzung ein brennbares Gas. DUMAS. — 3. In Berührung mit warmem Wasser wird er stark sauer. DUMAS. — 4. Er erhitzt sich heftig mit wässrigem Ammoniak, bis zum explodirenden Kochen, und verschwindet völlig unter Bildung von Uräthan (= Kohlenvinamester), und Salmiak, von welchem sich das Uräthan durch Abdampfen im Vacuum und Destillation scheiden lässt. DUMAS. $C^6H^5ClO^4 + 2NH^3 = C^6NH^7O^4 + NH^4Cl$. — 5. Durch wässriges Kali lässt sich aus dem Ester kein Weingeist mehr erhalten. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* 72, 184).

Bichlorameisenvinester. $C^6H^4Cl^2O^4 = C^4Cl^2H^3O,C^2HO^3$.

MALAGUTI (1839). *Ann. Chim. Phys.* 71, 369; auch *Ann. Pharm.* 32, 39; auch *J. pr. Chem.* 18, 52.

Chlorameisenäther, Ether formique chloré.

Ameisenvinester, durch welchen ein Strom Chlorgas geleitet wird, erhitzt sich nicht, fängt nach 2 Stunden an salzsaures Gas zu entwickeln und verwandelt sich, wenn man zuletzt von aufsen erwärmt, nach ungefähr 40stündigem Durchleiten in unreinen Bichlorameisenvinester, welchen man in einer Retorte einige Zeit bis auf 90° erhitzt (bei 105° würde Bräunung und Zersetzung eintreten), um flüchtigere Stoffe zu entfernen, dann mit Wasser wäscht, wobei er bedeutend abnimmt, hierauf einige Tage unter Wasser hinstellt und endlich im Vacuum über Vitriolöl und Kalk trocknet.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,261 spec. Gew. bei 16°. Riecht gewürzhaft, schmeckt bitter, und röthet schwach Lackmus.

			MALAGUTI
6 C	36	25,21	23,97
4 H	4	2,80	2,88
2 Cl	70,8	49,58	46,75
4 O	32	22,41	26,40
$C^6H^4Cl^2O^4$	142,8	100,00	100,00

Der Ester zersetzt sich unter seinem Siedpuncte. — Er wird sehr langsam durch Wasser zersetzt, aber sehr leicht durch wässriges Kali, und zwar durch dieses in essigsaures Kali, ameisensaures Kali und Chlorkalium. $C^6H^4Cl^2O^4 + 4KO = C^4H^3KO^4 + C^2HKO^4 + 2KCl$. — Er löst sich in Weingeist und Aether. MALAGUTI.

Bichloressigformester.

$$C^6H^4Cl^2O^4 = C^2Cl^2HO,C^4H^3O^3 = C^2H^3O,C^4Cl^2HO^3.$$

MALAGUTI (1839). *Ann. Chim. Phys.* 70, 379; auch *Ann. Pharm.* 32, 47; auch *J. pr. Chem.* 18, 59.

Chlorhaltiges essigsaures Methylen, Methylenchloressigäther, Acetate de Methylène chloruré.

Man leitet durch Essigformester Chlorgas bis zur Sättigung, zuerst bei Mittelwärme, dann bei 60°, destillirt hierauf das Flüchtigere ab, bis bei 145° der Rückstand sich zu bräunen beginnt, wäscht diesen zuerst mit schwacher Kalilauge, dann längere Zeit mit Wasser und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl und Kalk.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,25 spec. Gew.; siedet bei 145 bis 148°, fängt aber schon bei 138° an sich zu bräunen und Dämpfe zu geben. Riecht stechend, nach Essigsäure; schmeckt zuerst süfs, dann knoblauchartig und sehr brennend. Neutral.

			MALAGUTI
6 C	36	25,21	25,96
4 H	4	2,80	3,08
2 Cl	70,8	49,58	48,24
4 O	32	22,41	22,72
$C^6H^4Cl^2O^4$	142,8	100,00	100,00

Metamer mit Bichlorameisenvinester.

Der Ester verbrennt mit gelber, unten grüngesäumter Flamme. — Er zersetzt sich langsam mit Wasser, schnell mit wässrigem Kali, und augenblicklich und stürmisch mit weingeistigem Kali in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure. Hierbei verschwindet er völlig, doch bemerkt man zugleich eine flüchtige reizende Materie (auch von LAURENT bei dem folgenden Ester wahrgenommen), die um so mehr beträgt, je unreiner der Ester war. MALAGUTI. $C^2HCl^2O,C^4H^3O^3 + 4KO = 2KCl + C^2HKO^4 + C^4H^3KO^4$.

Trichloressigformester. $C^6H^3Cl^3O^4 = C^2H^3O,C^4Cl^3O^3$.

LAURENT (1836). *Ann. Chim. Phys.* 63, 382; auch *J. pr. Chem.* 11, 236.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 73, 85; auch *Ann. Pharm.* 32, 111; auch *J. pr. Chem.* 17, 206.

Chloressigsaures Methyloxyd, Chloracetate methylique, DUMAS, *Chloracetate de Chlorométhylase*, LAURENT.

Bildung und *Darstellung.* 1. Man leitet durch, in einem LIEBIG-schen Kugelapparat befindlichen Essigformester langsam Chlorgas, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt. Wenn er schon ziemlich gesättigt ist, so bewirkt jede Blase Chlorgas im Dunkeln ein Leuchten, ohne jedoch merklich Wärme zu entwickeln. Die mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit lässt zuerst ein aus 2 Schichten bestehendes Destillat übergehen, welches man beseitigt; der Rückstand in der Retorte wird wiederholt destillirt, bis der Siedpunct stetig ist. LAURENT. — 2. Man destillirt Trichloressigsäure mit Holzgeist und etwas Vitriolöl, und scheidet aus dem Destillate durch Wasserzusatz den Ester in Oeltropfen. DUMAS.

Eigenschaften. Wasserhelles Oel, schwerer als Wasser, LAURENT, DUMAS; siedet bei 145° und lässt sich wiederholt unzersetzt destilliren. LAURENT. Riecht angenehm nach Pfeffermünze. DUMAS.

			LAURENT	DUMAS
6 C	36	20,32	20,5	21,5
3 H	3	1,69	1,7	1,7
3 Cl	106,2	59,93		
4 O	32	18,06		
$C^6H^3Cl^3O^4$	177,2	100,00		

Der Trichloressigformester wird durch weingeistiges Kali mit Leichtigkeit zersetzt; die Lösung bräunt sich, entwickelt einen Dunst, der die Augen reizt und süfs schmeckt, setzt Chlormethylas, C^2HCl, (IV, 275) als ein Oel ab, und behält Chlorkalium und wahrscheinlich auch ameisensaures Kali gelöst. $C^6H^3Cl^3O^4 + 4KO = C^2HCl + 2KCl + 2C^2HKO^4$. LAURENT.

Der Ester löst sich nicht in Wasser, aber in Vinäther und Weingeist. LAURENT.

Perchloressigformester = Perchlorameisenvinester.

$$C^6Cl^6O^4 = C^2Cl^3O,C^4Cl^3O^3 = C^4Cl^5O,C^2ClO^3.$$

CLOEZ (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 17. 297; Ausz. *Compt. rend.* 21, 69. — *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 311; Ausz. *Compt. rend.* 21, 874; Ausz. *N. J. Pharm.* 9, 16; Ausz. *J. pr. Chem.* 37, 345.

Chloressigsaures Chlormethyloxyd, chlorameisensaures Chloräthyloxyd, Acétate de Methylène perchloré, Ether formique perchloré.

Bildung und *Darstellung.* 1. Man leitet durch Essigformester so lange Chlorgas, bis dieses im Sonnenlicht nicht mehr absorbirt wird, und reinigt das Product auf gewöhnliche Weise. — 2. Man verfährt ebenso mit Ameisenvinester. CLOEZ. — Essigformester und Ameisenvinester haben beide die rohe Formel $C^6H^6O^4$, aber ersteres zerfällt mit wässrigem Kali in essigsaures Kali und Holzgeist, letzteres in ameisensaures Kali und Weingeist; sie sind also metamer. Aber die durch völlige Substitution des Wasserstoffs beider Esterarten durch Chlor erzeugte Verbindung $C^6Cl^6O^4$ zeigt sich nicht blofs in Zusammensetzung und Eigenschaften ganz übereinstimmend, sondern auch bei sämmtlichen Zersetzungen. Also scheint die Verbindung $C^6Cl^6O^4$ eine andere Constitution zu haben, als die 2 Ester, aus denen sie gebildet werden kann; es ist derselbe Fall mit den 2 isomeren Verbindungen: Bichlorvinafer [$C^4H^2Cl^2,H^2$] und Chlorvine [C^4H^4,Cl^2], welche beide bei der

Behandlung mit Chlor in denselben Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C^4Cl^6, übergehen. Cloez. — Ueberhaupt scheinen alle Perchlorester eine von den Estern, aus denen sie durch Chlor erzeugt wurden, verschiedene Constitution zu haben, und die der Vinereihe scheinen keineswegs Perchlorvinäther, C^4Cl^5O, zu enthalten. Denn dieser widersteht dem wässrigen Kali, welches dagegen mit allen Perchlorestern seinen Sauerstoff gegen das Chlor des Perchlorvinäthers, den man darin vermuthen könnte, austauscht. Malaguti (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 29; auch *J. pr. Chem.* 27, 425).

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit. Spec. Gew. von 1) = 1,691 bei 18°; von 2) = 1,705 bei 18°. Beide sieden ungefähr bei 200°, und lassen sich im reinen Zustande ohne Zersetzung verflüchtigen, während sie im unreinen ein wenig kohligen Rückstand lassen. Dampfdichte von 2) = 9,31. 1) und 2) riechen erstickend, und schmecken zuerst herb und unangenehm, dann durch Zersetzung unerträglich sauer. Cloez.

			Cloez 1)	Cloez 2)			
6 C	36	12,84	13,60	12,9	C-Dampf	6	2,4960
6 Cl	212,4	75,75	74,50	74,7	Cl-Gas	6	14,7258
4 O	32	11,41	11,78	12,4	O-Gas	4	2,2186
H			0,12				
$C^4Cl^6O^4$	280,4	100,00	100,00	100,0	Esterdampf	2	19,4404
						1	9,7202

Zersetzungen. 1. Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt sowohl Perchlorester 1), als 2) in Phosgengas und Chloraldehyd. $C^6Cl^6O^4 = C^4Cl^4O^2 + 2CClO$. — 2. In Berührung mit Wasser oder an feuchter Luft wird 1) und 2) schnell sauer und zerfällt in Trichloressigsäure, Kohlensäure und Salzsäure. $C^6Cl^6O^4 + 4HO = C^4Cl^3H,O^4 + 3HCl + 2CO^2$. Ebenso liefert 1) und 2) mit wässrigen fixen Alkalien trichloressigsaures und kohlensaures Alkali mit Chlormetall. $C^6Cl^6O^4 + 6KO = C^4Cl^3KO^4 + 3KCl + 2(KO,CO^2)$. — 3. Beim Eintröpfeln von 1) oder 2) in wässriges Ammoniak bewirkt jeder Tropfen Zischen, wie glühendes Eisen in Wasser, erzeugt Wärme, und bald einen reichlichen weifsen Niederschlag, aus Chloracetamid und Salmiak gemengt, durch Aether, welcher ersteres löst, oder durch Wasser, welches letzteren löst, scheidbar; auch entsteht kohlensaures Ammoniak. Wahrscheinlich entsteht zuerst Chloracetamid, Salmiak und Phosgen: $C^6Cl^6O^4 + 2NH^3 = C^4NH^2Cl^3O^2 + NH^4Cl + 2CClO$; aber das Phosgen verwandelt sich mit dem übrigen wässrigen Ammoniak in salzsaures und kohlensaures Ammoniak: $2CClO + 4NH^3 + 2HO = 2NH^4Cl + 2(NH^3,CO^2)$. — 4. Beim Durchleiten von Phosphorwasserstoffgas bildet 2) unter Entwicklung von Phosgengas [und salzsaurem Gas] Chloracethyphid. $C^6Cl^6O^4 + PH^3 = C^4PH^2Cl^3O^2 + 2CClO + HCl$.

5. In Holzgeist getröpfelt, verschwinden 1) und 2) schnell, unter Entwicklung einer oft bis zum Kochen steigenden Hitze; hinzugefügtes Wasser bildet 2 Schichten; die obere wässrige hält Salzsäure nebst dem übrigen Holzgeist; die untere ölige ist ein Gemisch von Chlorameisenformester (IV, 261) und Trichloressigformester. Etwa so: $C^6Cl^6O^4 + 2C^2H^4O^2 = C^4H^3ClO^4 + C^6H^3Cl^3O^4 + 2HCl$. — Ganz auf dieselbe Weise verhalten sich 1) und 2) gegen Weingeist, nur dass hier das ölige Gemisch aus Chlorameisenvinester und Trichloressigvinester besteht, die sich durch Destillation trennen lassen, da ersterer bei 100°, letzterer bei 160 bis 165° übergeht. $C^6Cl^6O^4 + 2C^4H^6O^2 = C^6H^5ClO^4 + C^8H^5Cl^3O^4 + 2HCl$. — Die mit Holzgeist und Weingeist erhal-

tenen öligen Gemische lassen sich dadurch unterscheiden, dass das mit Holzgeist erhaltene mit Ammoniak Chloracetamid und Urethylan (IV, 246), das mit Weingeist erhaltene Chloracetamid und Uräthan liefert. Cloez.

Es sei erlaubt, hier die entsprechende Verbindung der Formereihe einzuschalten.

Perchlorameisenformester. $C^4Cl^4O^4 = C^2Cl^3O,C^2ClO^3$.

Cahours (1846). *Compt. rend.* 23, 1071. — *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 352. *Formiate de Methyle perchloré.*

Man bietet ganz trocknen Ameisenformester in mit trocknem Chlorgas gefüllten Flaschen einige Tage der Sonne dar (wobei die anfangs heftige Einwirkung bald nachlässt), bis nach ungefähr 14 Tagen die gelbe Färbung des Chlorgases nicht mehr abnimmt. Man destillirt die durch freies Chlor gefärbte Flüssigkeit, sammelt blofs den unter 190° übergehenden Theil und rectificirt ihn einigemal, immer blofs unter Auffangen des flüchtigeren Theils.

Wasserhelle sehr dünne Flüssigkeit von 1,724 spec. Gew. bei 10°, von 180 bis 181° Siedpunct, von starkem erstickenden, dem des Phosgens ähnlichen Geruche.

In Dampfgestalt durch eine auf 340 bis 350° erhitzte Röhre geleitet, verwandelt es sich fast völiig in Phosgengas, womit der Ester metamer ist. — Wässriges Ammoniak erzeugt damit unter heftiger Einwirkung weifses perlglänzendes Chloracetamid (worin, aufser N und O, 14,61 Proc. C, 1,24 H und 65,11 Cl) und Salmiak. [Hierfür findet sich, falls nicht noch andere Producte entstehen, keine einfache Gleichung; ist die perlglänzende Materie wirklich Chloracetamid, so wäre hierbei eine gepaarte Verbindung der Formereihe zu einer Verbindung der Vinereihe erhöht worden]. — Kali, selbst heifses concentrirtes, wirkt kaum zersetzend. Weingeist zersetzt ihn unter Bildung von Chlorameisenvinester, und Holzgeist und Fuselöl bilden entsprechende Producte. Cahours.

			Cahours
4 C	24	12,15	12,31
4 Cl	141,6	71,66	71,69
4 O	32	16,19	15,95
H			0,05
$C^4Cl^4O^4$	197,6	100,00	100,00

Bichloressigvinester. $C^8H^6Cl^2O^4 = C^4H^5O,C^4HCl^2O^3$?

Malaguti (1839). *Ann. Chim. Phys.* 70, 367; auch *Ann. Pharm.* 32, 38; auch *J. pr. Chem.* 18, 50.

Leblanc. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 197; Ausz. *Compt. rend.* 17, 175; Ausz. *J. pr. Chem.* 32, 80.

Bichloressigäther, Ether acetique bichloruré.

Bildung (IV, 780). Bringt man in mit trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen Essigvinester in dem Verhältnisse, dass auf 1 At. Ester mehr als 8 At. Chlor kommen, und lässt erst im Schatten, dann in immer stärkerem Sonnenlichte einwirken (Sonnenlicht von Anfang an kann eine mit Absatz von Kohle verbundene Verpuffung veranlassen), so entstehen nach einander die (IV, 784) genannten, immer Chlor-reicheren Ester. Jedoch gelingt es nicht immer, den gewünschten Ester zu erhalten; blofs die Ester $C^8HCl^7O^4$ und $C^8Cl^8O^4$ lassen sich mit Sicherheit hervorbringen. Daneben entstehen noch andere Producte, wie Essigsäure, Trichloressigsäure (die sich in Krystallen an die Wände setzt), Chlorvinafer, Anderthalb-Chlorkohlenstoff, und, kaum in Wasser lösliche, Oele. Je weniger sorgfältig das Chlorgas getrocknet wurde, desto mehr Trichloressigsäure und andere in Wasser lösliche Producte werden gebildet. Leblanc. — Bei Abhaltung aller Feuchtigkeit erhielt Cloez keinen Anderthalb-Chlorkohlenstoff.

Darstellung. Man leitet durch, von aufsen abgekühlten Essigvinester (im Schatten, LEBLANC) trocknes Chlorgas, wobei sich im späteren Verlauf der Arbeit viel salzsaures Gas entwickelt, destillirt, wenn das Chlor nicht mehr einwirkt, von der erhaltenen öligen Flüssigkeit die flüchtigeren Theile ab, bis sich der Rückstand bei ungefähr 110° eben zu bräunen anfängt, wäscht die farblose, saure und rauchende Flüssigkeit schnell mit Wasser (bei längerem Zusammenstehen damit würde sie sich als Essigsäure und Salzsäure lösen), und trocknet sie im Vacuum über Vitriolöl und Kalk. MALAGUTI, LEBLANC.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von 1,301 spec. Gew. bei 12°, MALAGUTI; von 1,30 bei 15°, LEBLANC. Riecht etwas nach Essigsäure, schmeckt pfefferartig, und kratzt im Halse. MALAGUTI.

			MALAGUTI	LEBLANC
8 C	48	30,61	30,72	30,8
6 H	6	3,83	3,98	4,1
2 Cl	70,8	45,15	44,85	
4 O	32	20,41	20,45	
$C^8H^6Cl^2O^4$	156,8	100,00	100,00	

Zersetzungen. 1. Der Ester färbt sich bei 110° und entwickelt Salzsäure. MALAGUTI. — 2. Er geht bei längerem Einwirken des Chlors im stärksten Sonnenlichte endlich in $C^8Cl^8O^4$ über, doch wird ein Theil des $C^8Cl^8O^4$ durch weitere Chlorwirkung in C^4Cl^6 übergeführt. LEBLANC. — 3. Er löst sich bei mehrtägigem Stehen unter Wasser darin völlig als Essigsäure und Salzsäure auf. MALAGUTI. $C^8H^6Cl^2O^4 + 4HO = 2C^4H^4O^4 + 2HCl$. — 4. Durch wässriges Kali wird er nicht sogleich zersetzt, aber durch weingeistiges augenblicklich, und zwar in essigsaures Kali und Chlorkalium. MALAGUTI, LEBLANC. $C^8H^6Cl^2O^4 + 4KO = 2C^4H^3KO^4 + 2KCl$.

Trichloressigvinester. $C^8H^5Cl^3O^4 = C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$.

DUMAS (1840). *Ann. Chim. Phys.* 73, 85; auch *Ann. Pharm.* 32, 112; auch *J. pr. Chem.* 17, 207.
FRL. LEBLANC. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 206.
MALAGUTI. *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 12 u. 58.

Chloressigsaures Aethyloxyd, Ether chloracetique.

Bildung und *Darstellung.* 1. Man destillirt Trichloressigsäure mit Weingeist und etwas Vitriolöl, und fügt zum Destillat Wasser, welches den Trichloressigvinester als ein Oel niederschlägt. DUMAS. LEBLANC trocknet den Ester noch über Chlorcalcium; 20 Th. Trichloressigsäure lieferten Ihm 14 bis 15 Th. Ester. — 2. Man fügt allmählig Chloraldehyd zu Weingeist, und fällt dann durch Wasserzusatz den öligen Ester, welcher mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet wird. MALAGUTI. $C^4Cl^4O^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^5Cl^3O^4 + HCl$.

Eigenschaften. Farbloses Oel. DUMAS. Von 1,367 spec. Gew.; siedet stetig bei 164°; Dampfdichte = 6,64. LEBLANC. Riecht nach Pfeffermünze, DUMAS; riecht angenehm. MALAGUTI.

			DUMAS 1)	MALAGUTI 2)	LEBLANC besondere Art
8 C	48	25,10	26,19	24,62	25,5
5 H	5	2,62	2,80	2,64	2,7
3 Cl	106,2	55,55	54,36	55,41	56,4
4 O	32	16,73	16,65	17,33	15,4
$C^8H^5Cl^3O^4$	191,2	100,00	100,00	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Chlorgas, durch den Ester geleitet, wirkt schon im Tageslichte stark ein, und verwandelt ihn bei 100° in längerer Zeit in Septichloressigvinester, $C^8HCl^7O^4$. LEBLANC. — 2. Wässriges Kali zersetzt ihn in Weingeist und trichloressigsaures Kali. LEBLANC. $C^8H^5Cl^3O^4 + HO,KO = C^4H^6O^2 + C^4Cl^3KO^4$. MALAGUTI. — 3. Mit wässrigem Ammoniak übergossen, erstarrt er in $^1/_2$ Stunde, unter Ausscheidung von Weingeist, zu einer Krystallmasse von Chloracetamid. MALAGUTI, CLOEZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 17, 303). $C^8H^5Cl^3O^4 + NH^3 = C^4H^6O^2 + C^4NH^2Cl^3O^2$. In Ammoniakgas bleibt der Ester in der Kälte unverändert; aber beim Destilliren im Gasstrom liefert er auch Chloracetamid. MALAGUTI.

Besondere Modification des Trichloressigvinesters.

Leitet man trocknes Chlorgas einige Zeit durch den Bichloressigvinester, während der obere Theil der Retorte mit schwarzem Papier bedeckt ist, so dass das Licht blofs auf einen Theil der Flüssigkeit fällt, und reinigt das Product, wie MALAGUTI seinen Bichloressigvinester reinigt, so erhält man einen Ester, welcher wie der Bichloressigvinester riecht und schmeckt, und welcher $C^8H^5Cl^3O^4$ ist, s. die Analyse (oben), welcher aber durch wässriges Kali nicht in Weingeist und trichloressigsaures Kali zersetzt wird, sondern damit Chlorkalium, chlorhaltende zerfliefsliche Kalisalze und eine, nicht weiter durch Kali zersetzbare süfse ölige Flüssigkeit liefert. LEBLANC. [Ist dieser Ester vielleicht $C^4Cl^3H^2O,C^4H^3O^3$?]

Quadrichloressigvinester. $C^8H^4Cl^4O^4 = C^4ClH^4O,C^4Cl^3O^3$.

FEL. LEBLANC (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 212.

Man setzt Bichloressigvinester in mit trocknem Chlorgas gefüllten Flaschen der Sonne des Herbstes aus, und reinigt das Product auf die gewöhnliche Weise.

Oel von 1,485 spec. Gewicht bei 25°.

Es wird durch Kalilauge in ein chlorhaltiges Oel, Chlorkalium, trichloressigsaures Kali und andere Arten von chloressigsaurem Kali zersetzt. LEBLANC.

			LEBLANC
8 C	48	21,28	21,60
4 H	4	1,77	2,02
4 Cl	141,6	62,76	63,09
4 O	32	14,19	13,29
$C^8H^4Cl^4O^4$	225,6	100,00	100,00

Quintichloressigvinester. $C^8H^3Cl^5O^4 = C^4Cl^2H^3O,C^4Cl^3O^3$.

FEL. LEBLANC. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 212.

Entsteht, wie die vorige Verbindung, wenn man zugleich die Flüssigkeit erhitzt, jedoch so, dass das über ihr befindliche Gas vor der Wirkung der Sonne geschützt ist.

Er liefert mit concentrirter Kalilauge dieselben Zersetzungsproducte, wie die vorige Verbindung, erzeugt jedoch dabei eine gröfsere Menge von trichloressigsaurem Kali. LEBLANC.

			LEBLANC
8 C	48	18,46	18,80
3 H	3	1,15	1,35
5 Cl	177	68,08	67,40
4 O	32	12,31	12,45
$C^8H^3Cl^5O^4$	260	100,00	100,00

Sextichloressigvinester. $C^8H^2Cl^6O^4 = C^4H^2Cl^3O,C^4Cl^3O^3$.

LEBLANC. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 212.

Bildet sich, wenn man die vorige Verbindung in mit Chlor gefüllten Flaschen noch 2 Tage lang der Sonne darbietet.

Oelige Flüssigkeit von 1,698 spec. Gew. bei 23,5°. LEBLANC.

			LEBLANC
8 C	48	16,31	16,1
2 H	2	0,68	1,0
6 Cl	212,4	72,14	73,0
4 O	32	10,87	9,9
$C^8H^2Cl^6O^4$	294,4	100,00	100,0

Septichloressigvinester. $C^8HCl^7O^4 = C^4HCl^4O,C^4Cl^3O^3$.

FEL. LEBLANC (1843). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 206.

Bildung und *Darstellung.* Man leitet trocknes Chlorgas längere Zeit durch den Trichloressigvinester im Tageslichte bei einer allmälig bis auf 100° gesteigerten Temperatur.

Oelige Flüssigkeit von 1,692 spec. Gew, bei 24,5°.

			LEBLANC ölig	LEBLANC krystallisch
8 C	48	14,60	14,7	14,70
H	1	0,30	0,4	0,49
7 Cl	247,8	75,37	74,5	74,70
4 O	32	9,73	10,4	10,11
$C^8HCl^7O^4$	328,8	100,00	100,0	100,00

Der Ester geht bei längerem Durchleiten von trocknem Chlorgas in der Sonne bei 110° in Perchloressigvinester über.

Er löst sich nicht in Wasser. LEBLANC.

Krystallische Modification des Septichloressigvinesters.

Darstellung. Bringt man in mit trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen Bichloressigvinester und bietet sie im Winter dem Sonnenlichte einige Monate dar, so bildet sich ein Gemenge von Oel und Krystallen. Man spült die Flaschen mit Wasser aus, behandelt den nicht darin löslichen Theil nur mit so viel Vinäther, dass sich die Krystalle eben lösen, wodurch eine untere ätherische Lösung und eine darauf schwimmende Oelschicht erhalten wird, scheidet beide Schichten durch den Stechheber, lässt die ätherische Lösung verdunsten, und trocknet die gebildeten, noch mit Oel verunreinigten Krystalle auf Fliefspapier im Vacuum über Vitriolöl.

Die so erhaltenen Krystalle sind etwas weich; sie schmelzen über 100° und scheinen nicht unzersetzt verflüchtigt werden zu können, Sie haben die

oben angegebene Zusammensetzung. — Sie lösen sich nicht in Wasser, wenig in kaltem gewöhnlichen Weingeist, sehr leicht in Aether. LEBLANC.

Es gelang LEBLANC nur einmal, diese Krystalle zu erhalten.

Perchloressigvinester. $C^8Cl^8O^4 = C^4Cl^5O,C^4Cl^3O^3$?

FELIX LEBLANC. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 200; Ausz. *Compt. rend.* 17, 1175; Ausz. *J. pr. Chem.* 32, 80. — *Compt. rend.* 21, 925.

MALAGUTI. *Compt. rend.* 21, 445. — *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 57; auch *J. pr. Chim.* 37, 432.

CLOEZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 304; Ausz. *Compt. rend.* 21, 874; Ausz. *N. J. Pharm.* 9, 15; Ausz. *J. pr. Chem.* 37, 343.

Perchloressigäther, Ether acétique perchloré, Ether perchloracétique. — Von LEBLANC 1843 entdeckt.

Bildung und *Darstellung.* 1. Um im Bichloressigvinester oder im Trichloressigvinester sämmtlichen Wasserstoff durch Chlor zu substituiren, ist die kräftigste Sonne des Sommers und eine Erhitzung auf wenigstens 110° nöthig, und selbst dann erfolgt die Substitution des letzten Atoms Wasserstoff äufserst langsam. Man bringt einen der beiden Ester in eine tubulirte Retorte, deren unterer Theil in ein zuletzt auf 110° zu erhitzendes concentrirtes Chlorcalciumbad gesenkt, und deren oberer Theil der Sonne dargeboten ist. Es ist wenigstens ein 100stündiges Durchleiten von trocknem Chlorgas nöthig, um den Bichloressigvinester in Septichloressigvinester zu verwandeln, und die Umwandlung desselben in Perchloressigvinester geht nur in der stärksten Sommersonne sehr langsam von statten. Noch ehe die Umwandlung völlig erreicht ist, sublimiren sich Krystalle von Anderthalb-Chlorkohlenstoff, von der weiteren Zersetzung von Perchloressigvinester durch Chlor herrührend; dennoch muss man noch Chlor durchleiten, bis eine Probe der Flüssigkeit bei der Analyse keinen Gehalt an Wasserstoff mehr zeigt. Man befreit die erhaltene Flüssigkeit mittelst Durchleitens von trocknem kohlensauren Gas vom absorbirten Chlor- und salzsauren Gas, fällt aus ihr den Perchloressigvinester schnell durch Wasser und wäscht ihn schnell mit Wasser, um die darin gelöste Trichloressigsäure zu entziehen, welche von Feuchtigkeit im Chlorgas herrührt, trennt ihn mittelst des Stechhebers vom Wasser, erwärmt ihn einige Minuten auf 100°, wodurch er sein trübes Ansehen verliert, hebt ihn mittelst des Stechhebers klar ab, trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat, und erhitzt ihn in einer Retorte, bis der Siedpunct auf ungefähr 200° gestiegen, und dadurch fast aller darin gelöste Anderthalbchlorkohlenstoff verflüchtigt ist. Der Rückstand in der Retorte, schnell mit Wasser gewaschen und im Vacuum wie oben getrocknet, liefert den reinen Perchloressigvinester. LEBLANC.

2. Man leitet durch, in einer tubulirten Retorte befindlichen, völlig trockenen und reinen Essigvinester völlig trocknes Chlorgas, erst im Tageslicht, dann in der Sonne, bringt dann die Flüssigkeit in grofse mit trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen, setzt diese der Sonnē aus, wobei sich kein Anderthalbchlorkohlenstoff erzeugt, leitet endlich viel trocknes kohlensaures Gas durch die Flüssigkeit, und destillirt sie in einer mit kohlensaurem Gas gefüllten Retorte, bis sich der Rückstand färbt. CLOEZ. Durch diese Destillation geht jedoch, wie später MALAGUTI zeigte, ein Theil des Esters in das damit metamere Chloraldehyd über.

Eigenschaften. Farbloses Oel, bei einigen Graden unter 0^0 noch nicht gefrierend; von 1,79 spec. Gew. bei 25^0; siedet bei 245^0, jedoch unter einiger Zersetzung (s. u.). — Riecht stark durchdringend, dem Chloral ähnlich; schmeckt brennend. Röthet im ganz frisch bereiteten und getrockneten Zustande nicht Lackmus und trübt nicht sogleich Silberlösung, aber nach einigen Augenblicken. LEBLANC.

			LEBLANC	
			a	b
8 C	48	13,22	13,3	13,48
H			0,2	0,03
8 Cl	283,2	77,97	77,1	77,57
4 O	32	8,81	9,4	8,92
$C^8Cl^8O^4$	363,2	100,00	100,0	100,00

Der Ester a war aus Bi-, und der Ester b war aus Tri-Chloressigvinester bereitet.

Zersetzungen. 1. Leitet man den Esterdampf durch eine auf 400^0 erhitzte, mit Glasstücken gefüllte Glasröhre, so erhält man ein rauchendes Gemisch von unzersetztem Ester und Chloraldehyd, welches letztere bei Wiederholung des Verfahrens immer mehr zunimmt. MALAGUTI. $C^8Cl^8O^4 = 2C^4Cl^4O^2$. Diese Zersetzung vermuthete schon LEBLANC, als Er fand, dass die bei 311^0 bestimmte Dampfdichte des Esters blofs 9,9 betrug, da sie der Rechnung zufolge gegen 12,5 betragen sollte. Schon bei der Destillation geht ein Theil des Esters als Aldehyd über. Destillirt man den nach 2) bereiteten, also schon 1mal destillirten Ester (worin also schon Aldehyd enthalten ist) zum zweiten Mal, so steigt der Siedpunct von 105^0 bis 280^0, und der zuerst übergehende flüchtigere Theil besteht vorzüglich aus Chloraldehyd. CLOEZ. — 2. Chlorgas, durch den auf 120^0 erhitzten Ester im Sonnenlicht geleitet, erzeugt reichlich Anderthalb-Chlorkohlenstoff, der sich sublimirt. Also verdrängt das Chlor den Sauerstoff: $C^8Cl^8O^4 + 4Cl = 2C^4Cl^6 + 4O$. LEBLANC. [Die Entwicklung von Sauerstoffgas hierbei bleibt nachzuweisen]. — 3. Der Ester zersetzt sich in Berührung mit Wasser, daher auch an feuchter Luft, allmälig in Trichloressigsäure und Salzsäure. LEBLANC. $C^8Cl^8O^4 + 4HO = 2C^4Cl^3HO^4 + 2HCl$. — 4. Durch concentrirte Kalilauge wird er fast augenblicklich auf dieselbe Weise zersetzt. LEBLANC. $C^8Cl^8O^4 + 4KO = 2C^4Cl^3KO^4 + 2KCl$. — 5. Er absorbirt das Ammoniakgas und erstarrt sogleich zu einem Gemenge von Chloracetamid und Salmiak. In wässriges Ammoniak getröpfelt, zischt jeder Tropfen des Esters wie glühendes Eisen in Wasser, unter Entwicklung eines weifsen Nebels, und bildet ebenfalls Chloracetamid, welches niederfällt, und Salmiak, der gelöst bleibt. MALAGUTI, CLOEZ. $C^8Cl^8O^4 + 4NH^3 = 2C^4NH^2Cl^3O^2 + 2NH^4Cl$. — 6. Durch Weingeist wird der Perchloressigvinester unter Wärmeentwicklung in Trichloressigvinester und Salzsäure zersetzt. MALAGUTI. $C^8Cl^8O^4 + 2C^4H^6O^2 = 2C^8H^5Cl^3O^4 + 2HCl$. In den Zersetzungen 4, 5 u. 6 kommt der Ester also ganz mit dem Chloraldehyd überein. MALAGUTI.

Vitriolöl löst weder den Ester noch färbt es ihn. LEBLANC.

Perchloroxalvinester. $C^{12}Cl^{10}O^8 = 2C^4Cl^5O,C^4O^6$.

MALAGUTI. *Ann. Chim. Phys.* 74, 299; auch *Ann. Pharm.* 37, 66; auch *J. pr. Chem.* 22, 199. — *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 46; Ausz. *J. pr. Chem* 37, 430.

Chloroxaläther, Ether chloroxalique. — Von MALAGUTI 1840 entdeckt.

Bildung und *Darstellung.* Das Chlor wirkt nur in der Wärme und im Lichte auf den Oxalvinester ein. Man leitet trocknes Chlorgas durch denselben, während er in einer tubulirten Retorte im Wasserbade erwärmt und zugleich dem Sonnenlichte dargeboten wird. In 1 bis 2 Stunden fängt salzsaures Gas sich zu entwickeln an, was während der ganzen Arbeit fortdauert. In 25 bis 30 Stunden wird die Flüssigkeit syrupartig, und setzt Krystalle des Perchloroxalvinesters ab, von welchen, so oft sie den Durchgang des Chlorgases hindern, die übrige Flüssigkeit zu decanthiren ist, bis sie sich fast ganz in Krystalle verwandelt hat. Man presst sämmtliche Krystalle so oft zwischen Fliefspapier aus, als dieses noch fettig wird, zerreibt die Masse, wäscht sie auf einem Filter von schwedischem Fliefspapier so lange mit Essigformester, bis das Ablaufende nicht mehr oder nur noch schwach Lackmus röthet, presst den Rückstand wieder zwischen Papier aus, und wäscht ihn wieder u. s. w. bis die Krystalle nicht mehr sauer schmecken. Um sie von den bei diesen Arbeiten beigemengten Papierfasern zu befreien, verbreitet man an den Wandungen eines Platintiegels von 6 Centim. Durchmesser 0,3 bis 0,4 Gramme Krystalle, erwärmt den Tiegel, der sich auf einer Metallplatte befindet, behutsam mittelst einer Weingeistlampe, welche man schnell im Kreise herumbewegt, damit der Ester schmelze, und auf dem Boden zusammenfliefse, während die Papierfasern an den Wänden hängen bleiben. Der Ester erstarrt zu einer krystallischen Scheibe, welche man zur weiteren Reinigung 48 Stunden lang in Wasser legt, dann wäscht und im Vacuum über Vitriolöl rasch trocknet. Man darf keine gröfsere Mengen des Esters auf einmal schmelzen, sonst verkohlen sich die Papierfasern leichter und ertheilen dem Ester einen sauern und widrigen Geruch, so dass er wieder gewaschen und ausgepresst werden muss. Selbst bei 0,3 Gramm tritt einige Zersetzung ein, aber die Zersetzungsproducte entwickeln sich bei der Dünne der geschmolzenen Schicht gröfstentheils als dichter erstickender Dampf.

Eigenschaften. Farblose 4seitige Tafeln, in frisch bereitetem Zustande durchsichtig, nach längerem Aufbewahren undurchsichtig. Schmilzt bei 144° unter anfangender Zersetzung. Geruchlos, geschmacklos, ganz neutral.

			MALAGUTI
12 C	72	14,69	14,82
H			0,10
10 Cl	354	72,25	70,90
8 O	64	13,06	14,18
$C^{12}Cl^{10}O^8$	490	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Der Ester, in einem Destillirapparat erhitzt, zersetzt sich bei 280 bis 290° in ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Phosgengas, in welchem anfangs das Phosgen und zuletzt das Kohlenoxyd vorwaltet, und in ein wasserhelles Destillat, ein Gemisch von Chloraldehyd und noch unzersetztem Ester, welcher bei öfters wiederholter Destillation noch vollends in das Gasgemenge und in Chloraldehyd zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleidet der Ester schon bei Mittelwärme bei längerem Aufbewahren, selbst in einer zugeschmol-

zenen Glasröhre, wobei er rauchend wird, und den Geruch nach Phosgen erhält. $C^{12}Cl^{10}O^8 = 2C^4Cl^4O^2 + 2CClO + 2CO$.

2. An feuchter Luft wird der Ester in längerer Zeit sauer und rauchend und zerfliefst. — 3. Beim Kochen mit Kalilauge löst er sich auf und lässt einen süfs riechenden Dampf und etwas Chloroform übergehen, während der Rückstand oxalsaures Kali, trichloressigsaures Kali, ameisensaures Kali und Chlorkalium hält. Zuerst entsteht oxalsaures Kali, trichloressigsaures Kali und Chlorkalium: $C^{12}Cl^{10}O^8 + 8KO = C^4K^2O^8 + 2C^4Cl^3KO^4 + 4KCl$. Durch das überschüssige Kali wird dann ein Theil des trichloressigsauren Kalis in Chloroform und kohlensaures Kali zersetzt: $C^4Cl^3KO^4 + HO + KO = C^2HCl^3 + 2(KO,CO^2)$, und hierauf ein Theil des Chloroforms in ameisensaures Kali und Chlorkalium: $C^2HCl^3 + 4KO = C^2HKO^4 + 3KCl$.

4. Mit Ammoniak bildet der Ester Salmiak, Chloroxäthamid, eine andere Amidverbindung und 1 oder 2 besondere Ammoniaksalze. Trocknes Ammoniakgas, über den gepulverten Ester geleitet, wird unter Wärmeentwicklung und Bildung eines weifsen Nebels, eines fasrigen und blättrigen weifsen Sublimats, einer gelblichen Krystallrinde, und eines widrig riechenden Rauches absorbirt. Beim Behandeln der so erzeugten Masse mit Aether bleibt Salmiak zurück; die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten Chloroxäthamid anschiefsen; die Mutterlauge setzt bei weiterem Verdunsten platte Körner eines anderen Amids ab, und die hiervon abgegossene Mutterlauge lässt beim Verdunsten im Vacuum einen ziemlich starken Rückstand, welcher sich unter dem Mikroskop aus Körnern, Säulen, 4seitigen Tafeln und amorpher Materie gemengt zeigt, und welcher mit Kalkhydrat viel Ammoniak entwickelt, was nicht von oxal- oder ameisen-saurem Ammoniak abgeleitet werden kann, da er sich völlig in Aether löst, und da seine wässrige Lösung Chlorcalcium und salpetersaures Silberoxyd nicht merklich trübt. — Mit wässrigem Ammoniak, in welchem jeder Tropfen des Esters heftiges Zischen erregt, gibt er dieselben Producte, nur viel weniger Chloroxäthamid, und zugleich etwas Oxamid, welches mit dem Chloroxäthamid als weifses Pulver niederfällt.

5. Mit Weingeist bildet der Ester unter Erhitzung und Entwicklung von wenig Kohlenoxydgas, oft mit kohlensaurem Gas und Chlorvinaferdampf gemengt, eine blassgelbe Flüssigkeit, welche bei Wasserzusatz ein blassgelbes öliges Gemisch von Chloroxäthid $= C^8Cl^5O^7$ und wenig Oxalvinester absetzt, während Chlorweinoxalsäure, Trichloressigsäure, Oxalsäure und Salzsäure gelöst bleiben. — Die Producte variiren nach der Temperatur, Stärke und Menge des Weingeists. Bei der folgenden Gleichung nimmt MALAGUTI an, dass alle genannte Säuren mit dem Weingeist Afer und Ester bilden, und übergeht dabei das Kohlenoxyd, die Kohlensäure und die in dem wässrigen Gemisch gefundene Chlorweinoxalsäure: $3C^{12}Cl^{10}O^8 + 14C^4H^6O^2 = 8C^4H^5Cl$ (Chlorvinafer) $+ C^{12}H^{10}O^8$ (Oxalvinester) $+ 4C^8H^5Cl^3O^4$ (Trichloressigvinester) $+ 2C^8Cl^5O^7$ (Chloroxäthid) $+ 14HO$. — 6. Auch mit Holzgeist, Aceton, Fuselöl und Terpenthinöl zersetzt sich der Ester sogleich, mit Aether und Essigvinester langsamer, und mit Essigformester sehr langsam. MALAGUTI. — Tröpfelt man Holzgeist zum Ester, so lange dieser noch Wärme und salzsaures Gas entwickelt, und fügt nach dem Erkalten Wasser hinzu, so fällt ein öliges Gemisch von Chlorameisenformester und Oxalformester nieder. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 342; auch *J. pr. Chem.* 40, 429).

Chloroxäthid. $C^8Cl^5O^7 = C^4Cl^5O,C^4O^6$?

MALAGUTI (1840), *Ann. Chim. Phys.* 74, 308; auch *J. pr. Chem.* 22, 208.

Acide chloroxalvinique anhydre, Chloroxétide.

Fügt man Perchloroxalvinester zu Weingeist, und versetzt das Gemisch mit Wasser, so fällt das Chloroxäthid, mit wenig Oxalvinester verunreinigt, als ein blassgelbes Oel nieder. Dasselbe zeigt 1,3485 spec. Gew. bei 16,5°; es riecht weinig, schmeckt anhaltend füfs und hinterher bitter, und röthet nicht Lackmus, aufser nach dem Aussetzen an feuchte Luft.

Es löst sich nicht in Wasser, welches jedoch sauer wird, ohne Salzsäure und Oxalsäure aufznnehmen. Es löst sich in kalten wässrigen fixen Alkalien zu chlorweinoxalsaurem Alkali, aber in kochenden zu oxalsaurem Alkali und Chlormetall. $C^8Cl^5O^7 + KO = C^4Cl^5KO^2,C^4O^6$; und $C^8Cl^5O^7 + 9KO = 2C^4K^2O^8 + 5KCl$. — Mit Ammoniakgas oder wässrigem Ammoniak bildet es sogleich reines krystallisches Chloroxäthamid. $C^8Cl^5O^7 + NH^3 = C^8NH^2Cl^5O^6 + HO$.

Es mischt sich nach allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether. MALAGUTI.

			MALAGUTI
8 C	48	17,08	17,06
5 Cl	177	62,99	62,59
7 O	56	19,93	20,35
$C^8Cl^5O^7$	281	100,00	100,00

Chlorweinoxalsäure. $C^8HCl^5O^8 = C^4Cl^5HO^2,C^4O^6$.

MALAGUTI (1840). *Ann. Chim. Phys.* 74, 308; auch *J. pr. Chem.* 22, 208.

Chloroxalweinsäure, Acide chloroxalvinique, Acide chloroxétique.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung von Perchloroxalvinester durch Weingeist (IV, 931). — 2. Beim Behandeln von Chloroxäthid mit kalten wässrigen fixen Alkalien. — 3. Beim Behandeln von Chloroxäthamid mit wässrigem Ammoniak. $C^8NH^2Cl^5O^6 + 2HO = NH^3,C^8HCl^5O^8$.

Darstellung. Durch Hinstellen von Chloroxäthamid mit wässrigem Ammoniak bis zur völligen Lösung, und Verdunsten im Vacuum erhält man krystallisirtes chlorweinoxalsaures Ammoniak. Man löst dasselbe in Wasser, verdunstet nach dem Zusatz von kohlensaurem Natron erst im Sandbad, zuletzt im Vacuum über Vitriolöl, zieht aus dem Rückstande das chlorweinoxalsaure Natron durch absoluten Weingeist, fällt aus dieser Lösung das Natron durch die genau nöthige Menge von Schwefelsäure, filtrirt, fällt die etwa überschüssig zugefügte Schwefelsäure durch Barytwasser, filtrirt und dampft die weingeistige Chlorweinoxalsäure erst im Wasserbade dann im Vacuum zum Krystallisiren ab.

Eigenschaften. Farblose Nadeln, bei gelinder Wärme schmelzend. Schmeckt brennend und macht auf der Zunge einen weifsen Flecken; bewirkt, auf dem Rücken der Hand verweilend, nach einiger Zeit heftigen Schmerz und einen weifsen Flecken, der von einem entzündeten Hofe umgeben ist.

			MALAGUTI
8 C	48	16,55	16,26
H	1	0,35	
5 Cl	177	61,03	60,20
8 O	64	22,07	
$C^8HCl^5O^8$	290	100,00	

Weinoxalsäure, worin 5 H durch 5 Cl vertreten sind.

Verbindungen. Die Säure löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser und zerfliefst an der Luft äufserst rasch.

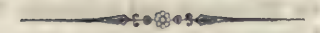
Chlorweinoxalsaures Ammoniak. — *Darstellung* (IV, 932). Krystallisch; lässt sich ohne Zersetzung schmelzen; schmeckt sehr bitter und stechend; reagirt schwach sauer. Zersetzt sich, bis zum Kochen erhitzt, ohne Ammoniak zu entwickeln, in dicken, nach Essigsäure riechenden Nebeln. Zerfliefst an der Luft und färbt sich gelblich, wird aber beim Trocknen im Vacuum wieder weifs. Auch in Weingeist löslich.

			Malaguti
8 C	48	15,63	15,68
N	14	4,56	4,42
4 H	4	1,30	1,39
5 Cl	177	57,66	57,44
8 O	64	20,85	21,07
NH^4O,C^4Cl^5O,C^4O^6	307	100,00	100,00

Die Säure löst sich nach allen Verhältnissen in Vinäther und Weingeist. Malaguti.

Die Stickstoff- und Arsen-Kerne der Vinereihe s. im folgenden Bande.

Ende des vierten Bandes.



Nachtrag zu dem Verzeichniss der mit Abkürzungen citirten Schriften.

(vgl. I, XIII.)

Jahrb. prakt. Pharm. bedeutet: Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer. Von HERBERGER u. WINCKLER. Landau 1838 — 1847. 15 Bände. Wird fortgesetzt.

Rev. scientif. bed.: Revue scientifique et industrielle. Par QUESNEVILLE. Paris 1840 — 1847. 27 Bände. Wird fortgesetzt.

Mem. Chim. Soc. bed.: Memoirs of the Chimical Society of London. 1843 — 1847. 3 Bände. Wird fortgesetzt.

LIEBIG *Chim. org.* bed.: Traité de Chimie organique. Par J. LIEBIG. Paris 1841 — 1844. 3 Bände.

LIEBIG *Agric.* bed.: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Von J. LIEBIG. Aufl. 6. Braunschweig 1846.

LIEBIG *Thierchem.* bed.: Die Thierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Von J. LIEBIG. Aufl. 3. Braunschweig 1846.

GERHARDT *Chim. org.* bed.: Précis de Chimie organique. Par CHARLES GERHARDT. Paris 1844 — 1845. 2 Bände.

LÖWIG *org. Verb.* bed.: Chemie der organischen Verbindungen. Von CARL LÖWIG. Aufl. 2. Braunschweig 1846 — 1847. 2 Bände. (Im Anfange des vierten Theils des Handbuchs konnte nur Aufl. 1 benutzt werden.)

Verbesserungen für den ersten Band.

Seite	Zeile	
XXII	12 v. o.	st. 36 l. 36 und 37
59	23 v. u.	st. 4,048 l. 4,948
59	20 v. u.	st. 4,346 beträgt (4,946 l. 4,948 beträgt (4,948
88	23 v. o.	st. die Schmelzbarkeit l. der Schmelzpunct
166	10 v. o.	st. weifsem l. rothem
166	16 v. o.	st. Krausemünzöls l. Pfeffermünzöls
166	17 v. o.	nach Terpenthin-Oels l. A. Vogel (*J. Pharm.* 1, 199)
243	29 v. o.	st. sich in Gas verwandelnden l. tropfbaren
243	26 v. u.	st. Gastrom, den ein Gemisch von tropfbarer Säure und Aether entwickelt l. Strom eines Gemisches von tropfbarer Kohlensäure und Aether
259	4 v. u.	st. 7,167 Dg 2688 l. 7,270 Dg 2726
480	2 v. o.	st. S. 98 l. S. 89
499	22 v. u.	st. S. 98 l. S. 89
505	6 v. u.	st. Platinsalmiak l. Iridsalmiak
807	2 v. o.	st. 44 Procent l. 56 Procent
891	16 v. o.	nach Phosphordampf l. , Salmiak

Verbesserungen für den zweiten Band.

Seite	Zeile	
425	1 v. o.	nach Kieselerde l. , gefällte Alaunerde
456	16 v. u.	st. fällt l. färbt
535	18 v. o.	st. Die Verbindungen . . . bis: lösen l. Die Verbindungen des Ammoniums, Kaliums und Natriums sind im trocknen Zustande schwarz und lösen
535	24 v. o.	st. rothbraun l. gelb
640	29 v. u.	st. Mangansäure l. Uebermangansäure
641	4 v. o.	st. Mangansäure l. Uebermangansäure
651	32 v. u.	st. in 6,7 l. in 0,67
664	22 v. o.	st. Mangansäure l. Uebermangansäure

Verbesserungen für den dritten Band.

Seite	Zeile	
129	1 v. o.	st. 0,3 Kohle l. 3 Procent Kohle
255	4 v. u.	st. schwefelsauren Kali l. schwefelsauren Eisenoxyd
332	20 v. o.	st. 248 l. 249
487	18 v. o.	st. 110 Proc. l. 110 Th.
506	23 v. u.	st. 12,171 l. 12,177
660	23 v. u.	st. Goldoxyds (2) l. Goldoxyds (4)

Verbesserungen für den vierten Band.

Seite	Zeile	
5	9	v. o. st. $= C^5H^2O^3$; setze nur ein Komma
8	20	v. u. st. $C^4H^3 + O$ l. $C^4H^3 + O^3$
13	13	v. o. st. 1 At. l. 2 At.
21	6	v. o. st. C^2H^2,H^4 l. C^2H^2,H^2
44	28 und 27	v. u. st. 156 l. 1,56
49	14	v. u. st. 148° l. 145°
61	1	v. u. st. isomer l. metamer
74	13	v. o. st. destillirt bei 150° l. , schnell auf 200° erhitzt, destillirt fast
74	14 bis 15	v. o. st. bei 170 bis 180° liefert sie zugleich l. bei 150° liefert sie vorzugsweise
108	16	v. o. nach: welche l in den übrigen organischen Verbindungen
115	12	v. u. st. 848 l. 846
128	14	v. u. st. $C^4H^6KO^2$ l. $C^4H^5KO^2$
128	2	v. u. st. Eisenoxydulsalz l: Eisenoxydoxydulsalz
159	17	v. u. st. salpetersaures Chinin l. salzsaures Chinin
161	14	v. o. st. NO l. NO^3
168	13	v. o. st. $C^{72}H^5O^{11}$ l. $C^{12}H^5O^{11}$
177	27	v. o. st. der nach: Substitutionstheorie gegebenen Formeln l: $C^{12}K^3Cr^2O^{24}$ und $C^6KCr^2O^{16}$
190	10	v. u. st. $S^6H^8O^6$ l. $C^6H^8O^6$
192	14	v. u. st. der Essigsäure l. der Ameisensäure
219	14	v. u. st. (Bad.) l. (Rad.)
222	20 und 19	v. u. st. Dumasin l. Resinein
229	16	v. u. st. 70 Th. l. 10 Th.
240	20	v. o. über der Tabelle: st Regnault l. Cahours
257	6	v. o. st. Dumasin l. Resinein
—	13	v. o. st. Dumasin l. Resinein
261	16	v. u. st. 4,5498 l. 4,1598
268	9	v. u. st. 90,00 l. 91,43
287	25	v. o. st. $C^2N^2H^2O^2$ l. $C^2N^2H^4O^2$
319	16	v. u. st. zäheres l. zähes
329	2	v. u. st. Kohleniesen l. Kohleneisen
439	11	v. u. st. KCy,PtCy l. $KCy,PtCy^2$
455	1	v. o. st. und der l. und das
484	23	v. o. st. C^2NHS^2,HS l. C^2NHS^2,S
538	11	v. o. st. Quintichlorvinäther l. Perchlorvinäther
573	30	v. o. st. a und e l. a bis e
668	19	v. o. st. 2,1992 l. 2,1492
693	2	v. o. st. 1839 l. 1838 und st. 19. l. 69

